

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 7 月 26 日 (26.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/53369 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 293/00, C08G 81/00, C08L 53/00, 101/00 100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00298 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田誠治 (OTA, Seiji) [JP/JP]. 森 亮二 (MORI, Ryoji) [JP/JP]. 神田 拓 (KODA, Taku) [JP/JP]. 丹 淳二 (TAN, Junji) [JP/JP]; 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 守屋 悟 (MORIYA, Satoru) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 古城真一 (KOJOH, Shinichi) [JP/JP]. 金子英之 (KANEKO, Hideyuki) [JP/JP]. 昇 忠仁 (NOBORI, Tadahito) [JP/JP]. 松本智昭 (MATSUGI, Tomoaki) [JP/JP]. 柏 典夫 (KASHIWA, Norio) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 浜 俊一 (HAMA, Shunichi) [JP/JP]; 〒262-0033 千葉県千葉市花見川区幕張本郷3-8-1-106 Chiba (JP).
- (22) 国際出願日: 2001 年 1 月 18 日 (18.01.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-17848 2000 年 1 月 21 日 (21.01.2000) JP
特願2000-17849 2000 年 1 月 21 日 (21.01.2000) JP
特願2000-17850 2000 年 1 月 21 日 (21.01.2000) JP
特願2000-18053 2000 年 1 月 25 日 (25.01.2000) JP
特願2000-18054 2000 年 1 月 25 日 (25.01.2000) JP
特願2000-23333 2000 年 1 月 27 日 (27.01.2000) JP
特願2000-24736 2000 年 1 月 28 日 (28.01.2000) JP
特願2000-24737 2000 年 1 月 28 日 (28.01.2000) JP
特願2000-28924 2000 年 2 月 1 日 (01.02.2000) JP
特願2000-28925 2000 年 2 月 1 日 (01.02.2000) JP
特願2000-28926 2000 年 2 月 1 日 (01.02.2000) JP
特願2000-90716 2000 年 3 月 27 日 (27.03.2000) JP
特願2000-111900 2000 年 4 月 7 日 (07.04.2000) JP
特願2000-132859 2000 年 4 月 27 日 (27.04.2000) JP
特願2000-147500 2000 年 5 月 15 日 (15.05.2000) JP
特願2000-166470 2000 年 5 月 31 日 (31.05.2000) JP
特願2000-288181 2000 年 9 月 22 日 (22.09.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒
- (74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OLEFIN BLOCK COPOLYMERS, PRODUCTION PROCESSES OF THE SAME AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: オレフィン系ブロック共重合体、その製造方法およびその用途

(57) Abstract: Olefin block copolymers excellent in affinity with metal, polar resins or the like, impact resistance, mar resistance, thermal resistance, rigidity, oil resistance, transparency, antifogging properties, electrical insulation properties, breakdown voltage, application properties, low-temperature flexibility, moldability, environmental degradation properties, fluidity and/or dispersion properties; and processes for producing the block copolymers. The block copolymers are represented by the general formula (I): PO?1 ζ- g¹- B¹ (wherein PO¹ is a segment composed of repeating units derived from C₂₋₂₀ olefin; g¹ is an ester, ether, amide, imide, urethane, urea, silyl ether, or carbonyl linkage; and B¹ is an unsaturated hydrocarbon or heteroatom-containing segment).

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、金属、極性樹脂などとの親和性、耐衝撃性、耐傷付き性、耐熱性、剛性、耐油性、透明性、防曇性、電気絶縁性、高破壊電圧、塗装性、低温柔軟性、成形性、環境崩壊性、流動性、分散性のいずれかに優れる重合体およびその製造方法を提供しようとするものであって、本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体は、一般式
(I) : $PO^1-g^1-B^1$ (式中、 PO^1 は炭素原子数2～20のオレフィンから導かれる繰り返し単位からなるセグメントを示し、 g^1 はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、 B^1 は不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントを示す。) で表わされる。

明 細 書

オレフィン系ブロック共重合体、その製造方法およびその用途

5 技術分野

本発明はオレフィン系ブロック共重合体、その製造方法およびその用途に関し、さらに詳しくは、ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントなどからなる特定の構造を有するオレフィン系ブロック共重合体、その製造方法およびその用途に関する。

10

背景技術

ポリオレフィンは、加工性、耐薬品性、電気的性質、機械的性質などに優れているため、押出成形品、射出成形品、中空成形品、フィルム、シートなどに加工され、各種用途に用いられている。

15

しかしながらポリオレフィンは、分子中に極性基を持たない、いわゆる無極性樹脂であるため、金属をはじめ種々の極性物質との親和性に乏しく、極性物質との接着または極性樹脂とのブレンドが困難であった。また、ポリオレフィンからなる成形体の表面は疎水性であり、防曇性、帯電防止性が必要な用途では、低分子量の界面活性剤などを配合する必要がある。20 界面活性剤のブリードアウトによる表面汚れなどの問題も起こる場合があった。

また近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、例えば耐熱性に優れたポリオレフィン、軟質ポリ塩化ビニルのような柔軟な感触を有するポリオレフィンなど様々な性状のポリオレフ

インも望まれている。

ポリオレフィンの物性を改良する方法としては、モノマーの種類、モル比などを調整する方法、ランダム、ブロックなどのモノマーの配列を変える方法、ポリオレフィンに極性モノマーをグラフト共重
5 合する方法などがあり、従来から種々の方法が試みられている。

ポリオレフィンに極性モノマーをグラフト共重合する場合、ラジカル開始剤の存在下にポリオレフィンとラジカル重合性モノマーを反応させる方法が一般的に行われているが、このような方法によって得られたグラフト共重合体には、ラジカル重合性モノマーの単
10 重合体や未反応のポリオレフィンが含まれる場合が多く、またグラフト構造も不均一なものである。さらに、グラフト重合と共に、ポリマー鎖の架橋反応や分解反応を伴うため、ポリオレフィンの物性が大きく変化する場合が多かった。

上記のような架橋・分解反応を伴わずにポリオレフィンと極性ポリマーのブロックポリマーを合成する方法について、国際公開WO
15 98/02472号には、末端に不飽和結合を有するポリオレフィンにホウ素化合物を付加させた後に酸素で酸化することによりラジカル重合活性種を形成させ、次いでラジカル重合させる方法が記載されている。

20 本発明者らはこのような従来技術のもと検討した結果、ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含む特定のブロック共重合体は、上記のような問題を解決しうることを見出し、このようなブロック共重合体の製造方法も見出した。

また2種の異なる重合体セグメントからなるブロック（共）重合

体の製造方法としては、特開昭 60-252614号公報、特開昭 60-252623号公報、特表平 5-503546号公報、特開平 8-92338号公報、特開平 9-87343号公報などにリビング重合を利用した方法が開示されている。このうち特開昭 60-252614号公報

5 にはポリオレフィンセグメントとポリメタクリル酸エステルセグメントとからなるブロック共重合体をリビング重合により製造する方法が開示されている。このリビング重合を用いた方法では、一つの触媒活性点から一本の重合体しか得られず、ポリオレフィンの分子量分布 (M_w/M_n) は約 1 になる。しかしながらコスト面から考えて一

10 つの触媒活性点から得られる重合体の数が多いほど好ましく、重合体の成形加工面から考えてポリオレフィンセグメントの分子量分布 (M_w/M_n) は大きいことが好ましい。

また国際公開 WO 98/02472号には、ポリオレフィンセグメントとポリメタクリル酸エステルセグメントとからなるブロック共重

15 合体を製造するに際し、ポリメタクリル酸エステルセグメントをラジカル重合で製造する方法が開示されている。しかし、この方法ではメタクリル酸エステル類をラジカル重合で重合しているので、重合の制御、特にポリメタクリル酸エステルの立体規則性や共重合性の制御が困難である。

20 本発明者らはこのような従来技術のもと検討した結果、特定のポリオレフィンの末端を特定の基に変換し、次いでこの末端に特定の基を含有するポリオレフィンの存在下に(メタ)アクリル酸エステルをアニオン重合させることに成功した。またアニオン重合はラジカル重合に比べて重合の制御が容易であり、ポリ(メタ)アクリル酸エ

ステルの立体規則性や共重合性の制御することも可能であることを見出した。

さらに本発明者らは上述したようなポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体は、例えば接着用途、
5 建材・土木用、自動車用内外装材、ガソリントank、電気・電子部品、医療・衛生用、雑貨成形体、環境崩壊性樹脂成形体、フィルム・シートなどの各種成形体用途、改質剤用途、分散体用途などに好適であることを見出した。

従来、ホットメルト接着剤として、エチレン・酢酸ビニル共重合
10 体、スチレンブロックコポリマーなどのベースポリマーと粘着性付与樹脂からなる組成物が使用されている。しかしながらこれらの樹脂は粘着性付与樹脂との相溶性が十分でなく、接着力が劣る場合があった。また、市場においてはさらに耐熱接着性、耐熱クリープ性に優れたホットメルト接着剤に対する要望が強かった。本発明者らは、このような従来技術のもと検討した結果、上記のようなポリオ
15 レフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体または該共重合体と粘着性付与樹脂からなる組成物が耐熱接着性、耐熱クリープ性に優れることを見出した。

従来、床材、シート類、ガスケット・シーリング材、アスファル
20 ト改質材などの建材・土木用成形体の素材として、種々の合成樹脂、例えばポリオレフィンが用いられている。これらのうち、床材には、耐衝撃性、耐傷付き性などが求められ、シート類には、柔軟性、耐ピンホール性、耐突き刺し性などが求められ、ガスケット・シーリング材には、柔軟性などが求められ、アスファルト改質材には、耐

熱性、アスファルトとの相溶性などが求められる。本発明者らは、上記のような要求を満たす建材・土木用成形体について検討した結果、上記のようなポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含むオレフィン系重合体組成物からなる建材・土木用成形体は上記のような要求を満たすことを見出した。

ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタールなどの熱可塑性樹脂は、優れた加工性、耐薬品性、電気的性質、機械的性質などを有しているため、射出成形品、中空成形品、フィルム、シートなどに加工され、各種用途に用いられている。しかしながら、用途によっては、透明性、剛性、耐衝撃性、成形性などの物性バランスが充分とはいえない場合がある。このような熱可塑性樹脂からなる成形体の透明性、耐熱性、耐衝撃性、成形性などの物性バランスを向上させる方法としては、例えば熱可塑性樹脂にエチレン・ α -オレフィン共重合体などの改質材をブレンドして組成物とする方法が知られている。しかしながら、従来の改質材を用いた熱可塑性樹脂では、剛性および表面硬度と耐衝撃性とのバランスが良くない場合がある。このため、剛性、耐衝撃性、耐油性、耐熱性に優れた樹脂または樹脂組成物を用いた、自動車内外装材およびガソリントankの出現が強く望まれていた。本発明者らは、このような従来技術のもと検討した結果、上記のようなポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含む組成物からなる自動車内外装材およびガソリントankは上記のような要求を満たすことを見出した。

従来、電気・電子部品として、電線用被覆材、冷蔵庫などに用いるガスケット、光ディスク基盤などの光学材料、電磁気記録材料、磁気記録バインダー、プラグマバインダー、吸水性封止材、高分子固体電解質、電磁波シールド材、電気・電子部品のハウジングなどの電気・電子部品の素材として、種々の合成樹脂、例えばポリオレフィンが用いられている。これらのうち、例えば電線用被覆材には、長期間安定した電気絶縁性、難燃性、高速押出性、高破壊電圧などが求められ、家電用ガスケットには異形押出性、発泡性形成、低圧縮歪み、柔軟性が求められ、光学材料には透明性、機械的強度、耐熱性が求められ、電磁気記録材料には光磁気応答性が求められ、磁気記録バインダーには、充填性、低歪み磁気特性が求められ、高分子固体電解質には、低級水性、高イオン電導度、化学的安定性が求められ、電磁波シールド材には、長期間の耐候性、シールド特性の劣化抑制が求められる。本発明者らは、上記のような要求を満たす電気・電子部品について検討した結果、上記ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含む組成物を用いた電気・電子部品が、上記のような要求を満たすことを見出した。

従来、医療・衛生用材料には多くの高分子材料が使われている。例えばスパンボンド不織布に代表される不織布は、近年様々な用途に使用されてきている。そして、その用途に応じて各種特性の向上が要求される。例えば紙おむつのギャザー、生理用ナプキンなどの衛生材料の一部、湿布材の基布などに用いられる不織布は、耐水性があり、透湿性に優れることが要求され、また使用される箇所によ

っては、さらに伸縮性にも優れることが要求される。さらに、工業生産における成形加工に際して適度な強度を有することも求められる。また、ポリマー材料を荷電したエレクトレットは、電荷を半永久的に保持させ、その結果発生する電界を利用して、包帯、絆創膏、
5 空気中の塵の吸着など、医療・衛生用に多く用いられている。従来、エレクトレット材料となるポリマーとしてポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどが知られているが、成形加工性に劣るといった問題点があった。また、不飽和カルボン酸をグラフト共重合させた変性ポリエチレンを少量ポリエチレンに配合して帯電
10 特性を改良し、帯電し易くしてエレクトレットにする方法が提案されているが、この方法では帯電特性が低く、エレクトレットとしての効果およびその持続性に改善すべき点があった。本発明者らは、上記のような要求を満たしまたは問題点を解決する医療・衛生用成形体について検討した結果、上記ポリオレフィンセグメントと官能
15 性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含む組成物を用いた医療・衛生用成形体が、上記のような要求を満たすことを見出した。

ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタールなどの熱可塑性樹脂は、意匠性が要求される雑貨用途によっては、耐
20 衝撃性、耐傷付き性、印刷性、塗装性、低温柔軟性、成形性などの物性バランスが充分とはいえない場合があった。また、上記のような熱可塑性樹脂からなる成形体の耐衝撃性、成形性などの物性バランスを向上させる方法としては、例えば熱可塑性樹脂にエチレン・ α -オレフィン共重合体などの改質材をブレンドして組成物とする方法

が知られている。しかしながら、従来の改質材では、用途によっては、剛性および表面硬度と耐衝撃性とのバランスが良くない場合があった。本発明者らは、上記のような要求を満たす雑貨成形体について検討した結果、上記ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含む組成物からなる雑貨成形体は、耐衝撃性、耐熱性、耐傷付き性、透明性、塗装性、印刷性、接着性、低温柔軟性などのいずれかの性能に優れることを見出した。

ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、
10 ポリアミドなどの樹脂は、その化学的に安定であるため、これらが一度自然環境中に廃棄されると半永久的に残存するため、景観を損なうなどのゴミ問題を引き起こしている。このような問題を解決するため、環境中で生物代謝により崩壊する樹脂が開発されている。このような樹脂としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ- β -
15 ヒドロキシ酪酸、ポリ- ϵ -カプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネートなどの脂肪族ポリエステルや、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどが知られており、成形加工性などの点で脂肪族ポリエステルが実用化されている。しかしながら、これらの樹脂は、実用上耐熱性、機械的強度などが充
20 分であるとはいえず、例えばポリ乳酸などでは、結晶化速度が遅いため、耐熱性を持たせにくく、韌性に劣るため、実用的な強度を持つ容器用途には不向きであるなどの欠点を有している。また、ポリ- ϵ -カプロラクトンは、耐衝撃性は高いが、融点が低く実用的であるとはいえない。本発明者らは上記のような従来技術のもと検討した

結果、上記ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含む組成物は耐熱性、耐衝撃性などの実用的な物性に優れた環境崩壊性脂成形体となることを見出した。

- 5 ポリオレフィン成形性に優れ、その成形品は耐熱性があるものの、柔軟性、透明性が低いため包装材料に用いた場合には、内容物に傷が入ったり、内容物の外観が実物にくらべて劣って見えたりするという問題があった。このため、例えば多層プラスチック容器の最外表面層に、加硫ゴムなどの軟質な組成物を張り合わせたり、また、多層容器の最外層に酢酸ビニル樹脂を積層することにより、ポリオレフィンの柔軟性、透明性を改良する試みがなされていた。しかしながら、上記方法では、性能が十分であるとは言い難く、また用途によってはより優れた防曇性、粘着性などが要求されていた。
- 10 本発明者らは上記のような従来技術のもと検討した結果、上記ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含む組成物からなるフィルムまたはシートは、柔軟性、透明性、粘着性、防曇性および耐熱性のいずれかに優れることを見出した。
- 15

- 20 ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタールなどの熱可塑性樹脂は、用途によっては透明性、剛性、耐衝撃性、成形性などの物性バランスが充分とはいえない場合がある。このような熱可塑性樹脂からなる成形体の透明性、耐熱性、耐衝撃性、成形性などの物性バランスを向上させる方法としては、例えば熱可塑性樹脂にエチレン・ α -オレフィン共重合体などの改質材をブレンドし

て組成物とする方法が知られている。しかしながら、従来の改質材では、用途によっては、得られた成形体の剛性および表面硬度と耐衝撃性とのバランスがよくない場合がある。またエチレン・プロピレンゴムやエチレン・プロピレン・非共役ジエンゴムなどのオレフィン系のゴムは、天然ゴム（NR）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）などのジエン系ゴムにブレンドすることで、天然ゴムやジエン系ゴムの耐候性、耐熱性を改良することができるが、相溶性が悪いため共架橋性が十分ではなく、改質効果が十分ではなかった。さらにフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂は、優れた耐熱性、耐薬品性、機械的特性、電気特性などを有しているため、注型成形などで加工され、各種用途に使用されている。しかしながらこれらの樹脂は、成形性、耐衝撃性などのバランスが十分ではなかった。このためこれらの熱硬化性樹脂の成形性、耐衝撃性などを向上させることのできる改質剤の出現が望まれていた。また潤滑油には低温からで高温まで作動性が変化しないよう、通常、粘度指数向上剤を添加している。加えて過酷な条件下での潤滑油の性能を向上させる目的で、耐摩耗剤、極圧剤、酸化防止剤、腐食防止剤、清浄分散剤、乳化剤などを配合しているが、これらは極性基を多く含むため炭化水素系の基油との相溶性が悪く、これらは極性基を多く含むため炭化水素系の基油との相溶性が悪く、悪いという問題があった。本発明者らは上記のような従来技術のもと検討した結果、上記ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含む組成物からなる改質剤は、耐衝撃性、耐熱性、耐候性、耐傷付き性、透明性、塗装性、接着性、低温柔軟性、流動性、分散性のいずれかの改質性能

に優れることを見出した。

ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンは、用途によっては、耐熱性や、剛性、強度が十分でない場合があり、その場合、例えばタルクやガラスファイバーなどのフィラーで補強される。

- 5 しかしながら、ポリオレフィンは極性が低く、大部分のフィラーは極性を有しているので、分散が不十分だったり、フィラーとポリオレフィンとの界面での接着性が低いことなどにより、フィラーの補強効果が十分でない場合も多い。そのため、熔融コンパウンドの際に各種シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤を添加
- 10 したり、高級脂肪酸などでフィラーの表面を処理したりする場合もあるが、その効果は十分であるとはいえない。また、層状珪酸塩を構成する珪酸塩の層間に有機高分子材料を挿入した複合材料を得ようとする試みがなされている。例えば層状珪酸塩をアミノ酸またはナイロン塩で処理して、さらにモノマーを含浸させ重合することを
- 15 特徴とする粘土鉱物・ポリアミド樹脂組成物がある（特公昭 58-35211号公報、特公昭 58-35542号公報）。また、特開昭 62-74957号公報にはポリアミドの高分子鎖の一部と珪酸塩層がイオン結合してなる複合材料として、層状珪酸塩を構成する珪酸塩層の厚さが7～12 Åで層間距離が30 Å以上である珪酸塩層にポリア
- 20 ミドを含む樹脂を混入し、ポリアミドの高分子鎖の一部と珪酸塩層がイオン結合してなる複合材料も報告されている。一方、ポリオレフィンにおいては、上記アルキルアミン系膨潤化剤で処理した層状珪酸塩と、変性ポリオレフィンおよびポリオレフィンをを熔融混練することにより微分散化させた層状珪酸塩をフィラーとして用いる

方法が検討されているが、この方法では補強効果が十分ではなかった。本発明者らは上記のような従来技術のもと検討した結果、上記ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含む組成物は、補強性、分散性の改良効果に優れることを見出した。

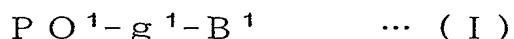
エチレン（共）重合体、プロピレン（共）重合体などのポリオレフィン、他の樹脂や金属などとの親和性に乏しく、他の部材に接着することは困難である。このためポリオレフィンと、他の樹脂や金属などとを接着するための接着剤が種々検討されている。そして、これらの接着剤は、作業環境の確保を目的に、水系であることが好まれる。ポリエチレン接着用の水性樹脂分散体としては、従来アイオノマー樹脂の水性樹脂分散体が知られているが、これらの分散体の接着力は十分なものではなかった。また近年、環境問題の高まりを背景に、ポリ塩化ビニル（PVC）からポリオレフィンへの転換が図られておりポリエチレンなどの使用頻度が高くなってきているため、接着性に優れたポリオレフィン用の接着剤の要望が強くなっている。本発明者らはこのような従来技術のもと鋭意研究した結果、上記ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含む組成物は、水性媒体に対する分散性が良好であり、ポリオレフィン、金属、極性樹脂などに対して高い接着力を有する水分散体が見出された。

またポリオレフィンが有機媒体に分散した分散体からなるポリプロピレンとアルミニウムなどの金属との接着剤としては、例えば特開昭63-12651号公報に、変性ポリオレフィンの樹脂分散物が提

案されている。しかし、この変性ポリオレフィン是有機媒体に対する分散性が十分でなく、長期保存時に分散体がゲル状に凝集する問題が発生する場合がある。本発明者らは、このような従来技術のもと検討した結果、上記ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むブロック共重合体および該共重合体を含む組成物は、有機媒体に対する分散性および分散安定性が良好であり、ポリオレフィン、金属、極性樹脂などに対して高い接着力を有する有機媒体分散体となることを見出した。

10 発明の開示

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-1）は、下記一般式（I）で表されることを特徴としている。



（式中、 $P O^1$ は炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるセグメントを示し、 g^1 はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、 B^1 は不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントを示す。）。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-1）には、上記一般式（I）においてセグメント $P O^1$ が、分岐状オレフィン、環状オレフィン、共役ジエン、非共役ポリエンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマー、必要に応じて炭素原子数 2 ～ 20 の直鎖状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンを重合させて得られたポリオレフィンセグメントであるオレフィン系ブロック共重合

体 (A-11)、上記セグメント PO^1 が、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを重合させて得られ、長鎖分岐を含むポリオレフィンセグメントであるオレフィン系ブロック共重合体 (A-12) がある。

- 5 オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) としては、セグメント PO^1 が分岐状オレフィン、環状オレフィン、共役ジエン、非共役ポリエンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマー、必要に応じて炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンを重合させて得られ、重量平均分子量が 2,000 以上
10 であるポリオレフィンセグメントであり、結合部 g^1 がエーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、セグメント B^1 がラジカル重合反応または開環重合反応で得られ、重量平均分子量が 500 以上である官能性セグメントであるものが好ましい。

- オレフィン系ブロック共重合体 (A-12) としては、セグメント PO^1 が炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを重合させて得られ、長鎖分岐を含む重量平均分子量が 2,000 以上のポリオレフィンセグメントであり、結合部 g^1 がエーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、セグメント B^1 がラジカル重合反応または開環重合反応で得られ、重量平均分子量
15 が 500 以上である官能性セグメントであるものが好ましい。
20

また本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) には、上記一般式 (I) において、セグメント PO^1 が重量平均分子量が 2,000 未満であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-13) がある。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-13) としては、セグメント PO

¹ が炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなり、重量平均分子量が 2,000 未満であるポリオレフィンセグメントであり、結合部 g^1 がエーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、セグメント B^1 がラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントであるものが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-13) では、セグメント PO^1 は、例えば炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを配位アニオン重合で重合または共重合することにより得られたものである。このセグメント PO^1 は、炭素原子数 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンを重合または共重合して得られたものであることが好ましい。またセグメント PO^1 は、分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下であることが好ましい。セグメント B^1 は、例えば少なくとも 1 種のラジカル重合性モノマーをラジカル重合反応させることにより得られたものであることが好ましい。上記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば不飽和カルボン酸およびその誘導体、芳香族ビニル化合物、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、窒素含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。またセグメント B^1 は、例えば少なくとも 1 種の環状モノマーを開環重合反応させることにより得られたものである。上記環状モノマーとしては、例えばラクトン、ラクタム、2-オキサゾリン、環状エーテルなどが挙げられる。

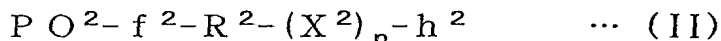
さらに本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) には、

上記一般式 (I) においてセグメント B¹ が、重量平均分子量が 500 未満であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-14) がある。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-14) では、セグメント P O¹ が、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなる
5 ポリオレフィンセグメントであり、結合部 g¹ が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、セグメント B¹ が、ラジカル重合反応または開環重合反応で得られ、重量平均分子量が 500 未満である官能性セグメントであるものが好ましい。セグメント P O¹ は、例えば炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1
10 種のオレフィンを配位アニオン重合で重合または共重合することにより得られたものであることが好ましい。このセグメント P O¹ は、炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状または分岐状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンを重合または共重合して得られたものであることが好ましい。セグメント B¹ は、例えば少なくとも 1
15 種のラジカル重合性モノマーをラジカル重合反応させることにより得られたものであることが好ましい。上記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば不飽和カルボン酸およびその誘導体、芳香族ビニル化合物、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、窒素含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、ビニル
20 エステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。またセグメント B¹ は、例えば少なくとも 1 種の環状モノマーを開環重合反応させることにより得られたものである。上記環状モノマーとしては、例えばラクトン、ラクタム、2-オキサゾリン、環状エーテルなどが挙げられる。

また本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-1）には、上記一般式（I）において、結合部 g^1 が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、上記セグメント B^1 が連鎖重合で得られたものであるオレフィン系ブロック共重合体がある。

- 5 本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-2）は、下記一般式（II）で表されることを特徴としている；



- （式中、 $P O^2$ は炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるポリオレフィンセグメントを示し、 f^2 はエーテル結合、エステル結合またはアミド結合を示し、 R^2 は連鎖重合反応で得られる官能性セグメントを示し、 X^2 はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、 h^2 はアミノ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、アルデヒド基、水酸基、カルボキシル基、酸無水基、シラノール基、スルホン酸基およびエポキシ基から選ばれる極性基を示し、 n は 0 または 1 を示す。）。
- 10 15

連鎖重合としては、例えばラジカル重合、開環重合、イオン重合などが挙げられる。

- オレフィン系ブロック共重合体（A-2）としては、極性基 h^2 がアミノ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、アルデヒド基、カルボキシル基などであり、 n が 0 であるもの、極性基 h^2 がハロゲン原子、イソシアネート基、アルデヒド基などであり、 n が 0 であるもの、セグメント R^2 が分子量が 500 未満の官能性セグメントであるもの、 n が 1 であるものが好ましい。またセグメント R^2 がラジカル重合反
- 20

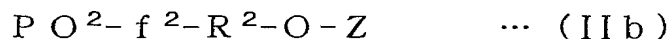
応または開環重合反応で得られる官能性セグメントであることが好ましい。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) には、上記一般式 (II) においてセグメント PO^2 が、重量平均分子量が 2,000 未満であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) がある。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-21) では、セグメント PO^2 は、例えば炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを配位アニオン重合で重合または共重合することにより得られたものである。このセグメント PO^2 は、炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状または分岐状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンを重合または共重合して得られたものであることが好ましい。またセグメント PO^2 は、分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下であることが好ましい。 R^2 は、例えば少なくとも 1 種のラジカル重合性モノマーをラジカル重合反応させることにより得られたものであることが好ましい。上記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば不飽和カルボン酸およびその誘導体、芳香族ビニル化合物、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、窒素含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。また R^2 は、例えば少なくとも 1 種の環状モノマーを開環重合反応させることにより得られたものである。上記環状モノマーとしては、例えばラクトン、ラクタム、2-オキサゾリン、環状エーテルなどが挙げられる。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) の製造方法は、片末端に 13 族元素が結合したポリオレフィンの存在下に連鎖重合

活性種を発生させ連鎖重合性モノマーを連鎖重合させて、下記一般式 (IIb) で表される連鎖重合活性種を末端に有するオレフィン系ブロック共重合体 (A-2b) を製造し、



- 5 (式中、 $P O^2$ 、 f^2 および R^2 は、上記一般式 (II) 中の $P O^2$ 、 f^2 および R^2 とそれぞれ同義であり、 Z は連鎖重合活性種を示す。)

次いで、前記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2b) の連鎖重合活性種を、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基に置換し、必要に応じて、前記酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基を末端に有するオレフィン系ブロック共重合体と、分子内に前記官能基と反応しうる官能基を2つ以上有する化合物とを反応させて上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) を製造することを特徴としている。

ここで片末端に13族元素が結合したポリオレフィンの存在下に
 15 連鎖重合活性種を発生させる方法としては、例えば片末端にホウ素が結合したポリオレフィンに酸素を接触させてラジカル重合活性種を発生させる方法、片末端にアルミニウムが結合したポリオレフィンに酸素を接触させて開環重合活性種を発生させる方法、片末端にアルミニウムが結合したポリオレフィンに酸素を接触させた後、加
 20 アルコール分解し、次いでホスホラニリデンアミノホスホニウムクロライドなどの有機リン化合物を接触させて開環重合活性種またはアニオン重合活性種を発生させる方法、片末端にアルミニウムが結合したポリオレフィンに酸素を接触させた後、加アルコール分解し、次いでブチルリチウムなどの有機リチウム化合物を接触させてアニ

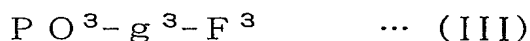
オン重合活性種を発生させる方法などがある。

連鎖重合性モノマーとしては、例えばラジカル重合性モノマー、開環重合性モノマー、イオン重合性モノマーなどが挙げられる。

連鎖重合活性種としては、例えばラジカル重合反応、開環重合反
5 応、イオン重合反応などの重合活性種が挙げられる。

上記一般式 (IIb) において Z は、例えば $-O-M^2$ (但し、O は酸素原子を示し、 M^2 は 1 3 属元素を示す。) で表される酸素 - 1 3 族結合を含む基である。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) は、下記一般
10 式 (III) で表されることを特徴としている。



(式中、 $P O^3$ は炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるポリオレフィンセグメントを示し、 g^3 はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、 F^3 は不飽
15 和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮合反応、イオン反応または付加反応で得られる極性セグメントを示す。) 。

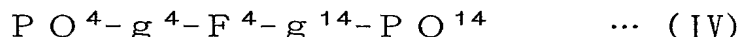
オレフィン系ブロック共重合体 (A-3) としては、結合部 g^3 が尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合であるもの、結合部 g^3 がエーテル結合、エステル結合、アミド結合、イミド結合、
20 ウレタン結合などであるもの、セグメント F^3 中のモノマー単位の結合構造がモノマー単位の中心からみて対称であるもの、セグメント F^3 が両性電解質モノマーの縮合反応、イオン反応または付加反応により得られたものであるもの、セグメント F^3 中のモノマー単位に脂

環または芳香環を含むもの、セグメント P O^3 の分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下であるものが好ましい。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) の製造方法は、片末端に 1 3 族元素が結合したポリオレフィンの末端の 1 3 族元素
5 を、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基に置換して、末端に官能基を有するポリオレフィンを製造し、

次いで前記末端に官能基を有するポリオレフィンと、該末端の官能基と反応し得る官能基を末端に有する極性重合体とを反応させて上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-3) を製造することを特徴と
10 している。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-4) は、下記一般式 (IV) で表されることを特徴としている。



(式中、 P O^4 および P O^{14} は互いに同一でも異なっていてもよく、
15 炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるポリオレフィンセグメントを示し、 g^4 および g^{14} は互いに同一でも異なっていてもよく、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、 F^4 は不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮合反応、イオン反応または付加反応で得
20 られる極性セグメントを示す。) 。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-4) としては、結合部 g^4 および結合部 g^{14} が尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合であるもの、結合部 g^4 および結合部 g^{14} がエーテル結合、エステ

ル結合、アミド結合、イミド結合またはウレタン結合であるもの、セグメント F^4 中のモノマー単位の結合構造がモノマー単位の中心からみて対称であるもの、セグメント F^4 が両性電解質モノマーの縮合反応、イオン反応または付加反応により得られたものであるもの、

5 セグメント F^4 中のモノマー単体に脂環または芳香環を含むもの、セグメント PO^4 およびセグメント PO^{14} の分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下であるものが好ましい。

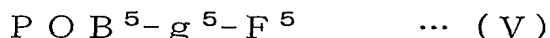
本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-4) の製造方法は、片末端に 13 族元素が結合したポリオレフィンの末端の 13 族元素

10 を、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基に置換して、末端に官能基を有するポリオレフィンを製造し、

次いで前記末端に官能基を有するポリオレフィンと、該末端の官能基と反応し得る官能基を両末端に有する極性重合体とを反応させて上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-4) を製造することを特徴

15 としている。

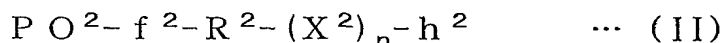
本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) は、下記一般式 (V) で表されることを特徴としている。



(式中、 POB^5 は上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) から誘導されるジブロックセグメントを示し、 g^5 は、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し F^5 は、不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮合反応、イオン反応または付加反応で得られる極性セグメントを示す。)

20

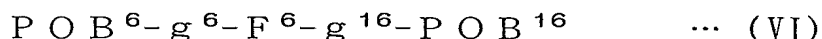
本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) の製造方法は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) の製造方法により下記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) を製造し、



- 5 (式中、 $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n は、上記一般式 (II) 中の $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n とそれぞれ同義である。)

次いで、前記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、該共重合体 (A-2) の末端官能基 h^2 と反応し得る官能基を片末端に有する極性重合体とを反応させて上記オレフィン系ブ
10 ロック共重合体 (A-5) を製造することを特徴としている。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-6) は、下記一般式 (VI) で表されることを特徴としている。

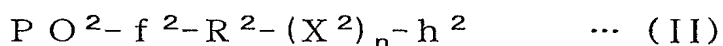


- (式中、 $P O B^6$ および $P O B^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) から誘導されるジ
15 ブロックセグメントを示し、 g^6 および g^{16} は、互いに同一でも異なってもよく、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、 F^6 は、炭化水素からなるセグメント、または不
20 飽和炭化水素もしくはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮合反応、イオン反応もしくは付加反応で得られる極性セグメントを示す。)

オレフィン系ブロック共重合体 (A-6) において、セグメント F^6 は、不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントであって、

縮合反応、イオン反応または付加反応で得られる極性セグメントであることが好ましい。

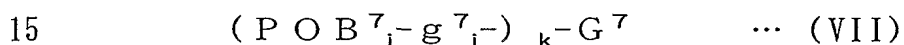
本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-6) の製造方法は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) の製造方法により下記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) を製造し、



(式中、 $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n は、それぞれ上記一般式 (II) 中の $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n と同義である。)

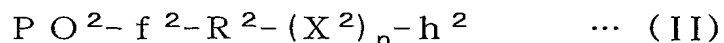
次いで、前記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、該共重合体 (A-2) の末端官能基 h^2 と反応し得る官能基を両末端に有する極性重合体とを反応させて上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-6) を製造することを特徴としている。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-7) 下記一般式 (VII) で表されることを特徴としている。



(式中、 $P O B^7_i$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) から誘導されるジブロックセグメントまたは上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-3) から誘導されるジブロックセグメントを示し、結合部 g^7_i は、互いに同一でも異なっていてもよく、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、結合基 G^7 は、不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含む多価の基を示し、 i は 1 ~ 5 の整数であり、 k は 2 ~ 500 の整数である。)

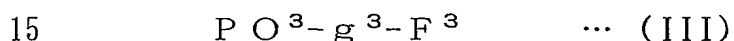
本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-7）の製造方法は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-2）の製造方法により下記一般式（II）で表されるオレフィン系ブロック共重合体（A-2）を製造し、



- 5 （式中、 $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n は、それぞれ上記一般式（II）中の $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n と同義である。）

次いで、前記一般式（II）で表されるオレフィン系ブロック共重合体（A-2）と、多官能性化合物または多官能性重合体とを反応させて上記オレフィン系ブロック共重合体（A-7）を製造することを特徴
10 としている。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-7）の他の製造方法は、上記のオレフィン系ブロック共重合体（A-3）の製造方法で下記一般式（III）で表されるオレフィン系ブロック共重合体（A-3）を製造し、



（式中、 $P O^3$ 、 g^3 および F^3 は、それぞれ上記一般式（III）中の $P O^3$ 、 g^3 および F^3 と同義である。）

次いで、前記一般式（III）で表されるオレフィン系ブロック共重合体（A-3）と、多官能性化合物または多官能性重合体とを反応させて上記オレフィン系ブロック共重合体（A-7）を製造することを特徴
20 としている。

また本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-7）の他の製造方法は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-2）の製造方法により下記一般式（II）で表されるオレフィン系ブロック共重合体

(A-2) を製造するとともに、

$$P O^2 - f^2 - R^2 - (X^2)_n - h^2 \quad \dots (II)$$

(式中、 $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n は、上記一般式 (II) 中の $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n と同義である。)

5 上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-3) の製造方法により下記一般式 (III) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) を製造し、

$$P O^3 - g^3 - F^3 \quad \dots (III)$$

(式中、 $P O^3$ 、 g^3 および F^3 は、上記一般式 (III) 中の $P O^3$ 、 g^3 および F^3 と同義である。)

次いで、前記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、前記一般式 (III) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) と、多官能性化合物または多官能性重合体とを反応させて上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-7) を製造すること
15 を特徴としている。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-8) の製造方法は、末端に水酸基を有するポリオレフィンと、有機リチウム化合物または有機リン化合物とを反応させて下記一般式 (VIII) で表される末端にリチウムを有するポリオレフィンとし、

$$20 \quad P O^8 - O - L P \quad \dots (VIII)$$

(式中、 $P O^8$ は重量平均分子量が $1,000 \sim 10,000,000$ であるポリオレフィンセグメントを示し、 $L P$ はリチウムまたはリン含有基を示す。)

次いで、該末端にリチウムまたはリン含有基を有するポリオレフ

インの存在下に(メタ)アクリル酸エステルをアニオン重合させて、ポリオレフィンセグメントとポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントとからなるオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴としている。

- 5 本発明では、上記一般式(VIII)で表されるポリオレフィンは、分子量分布(Mw/Mn)が2以上であることが好ましい。また本発明では、立体規則性を有するポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントを製造することが好ましく、2種以上の(メタ)アクリル酸エステルを共重合してポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントを製造する
10 ことが好ましい。

本発明に係る接着用樹脂は、上記オレフィン系ブロック共重合体(A-1)からなることを特徴としている。

- 本発明に係る接着用樹脂では、オレフィン系ブロック共重合体(A-1)が、一般式(I)中のセグメントB¹の重量平均分子量が5
15 00未満であることが好ましい。

接着用樹脂としては、例えばホットメルト接着剤がある。

- 本発明に係るホットメルト接着剤組成物は、上記オレフィン系ブロック共重合体(A-1)と粘着性付与樹脂(B)とを含み、オレフィン系ブロック共重合体(A-1)と粘着性付与樹脂(B)との合計量1
20 00重量部に対して、オレフィン系ブロック共重合体(A-1)を10～90重量部、粘着性付与樹脂(B)を90～100重量部と含むことを特徴としている。

本発明に係る成形体は、上記オレフィン系ブロック共重合体(A-1)またはオレフィン系ブロック共重合体(A-1)と、該共重合体

(A-1) 以外の熱可塑性樹脂 (C) とを含むオレフィン重合体組成物 (D) からなるからなることを特徴としている。

本発明に係る成形体には、建材・土木用成形体、自動車用内外装材またはガソリントank、電気・電子部品、医療・衛生用成形体、
5 雑貨成形体、環境崩壊性樹脂成形体、フィルムまたはシート、多層構造のフィルムまたはシートなどがある。

本発明に係る改質剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) からなることを特徴としている。

本発明に係る改質剤には、樹脂用改質剤、ゴム用改質剤、潤滑油
10 用改質剤、ワックス用改質剤、セメント用改質剤、インキ・塗料用改質剤、フィラー分散性改良材などがある。

本発明に係るフィラー含有樹脂組成物は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) と、フィラーとからなることを特徴としている。

15 本発明に係るフィラー含有樹脂組成物の製造方法は、炭素原子数が 2 ~ 20 のオレフィンを重合または共重合した後、前記重合により得られたポリオレフィンとフィラーとの存在下に、連鎖重合性モノマーを連鎖重合、例えばラジカル重合性モノマー、開環重合性モノマーまたはイオン重合性モノマーを重合または共重合して上記
20 フィラー含有樹脂組成物を得ることを特徴としている。

本発明に係る分散体は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) または、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) と該共重合体 (A-1) 以外の熱可塑性樹脂 (C) とを含むオレフィン系重合体組成物 (D) が液相に分散されてなることを特徴としている。

本発明に係る分散体には、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) が水に分散している水性樹脂分散体、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) が有機媒体に分散している油性樹脂分散体がある。

図面の簡単な説明

図 1 は、耐熱クリープ性の測定方法を説明するための概略図である。(A) は正面図、(B) は側面図を示す。

10 図 2 は、実施例 4 6 で使用した測定装置のブロック図である。

図 2 中、1 は測定室、2 は試料、3 はビスマス電極、4 は支持電極、5 はグリッド電極、6 は温度記録計、7 は切換スイッチ、8 は電位計、9 は電流計、10、11 は記録計を示す。

15 図 3 は、実施例 4 6 および比較例 8 の表面電位減衰の結果を示すグラフである。

図 4 は、実施例 4 6 の熱誘起電流スペクトルである。

図 5 は、比較例 8 の熱誘起電流スペクトルである。

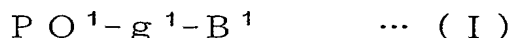
発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体、その製造方法およびその用途について具体的に説明する。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントを含むブロック共重合体であ

って、下記一般式 (I) で表される。



一般式 (I) 中、 $P O^1$ は炭素原子数が 2 ～ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるセグメントであり、具体的には炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれるオレフィンの単独重合体または共重合体である。このポリオレフィンセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであってもよい。

炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンとしては、例えば直鎖状または分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ポリエンなどが挙げられる。

直鎖状または分岐状の α -オレフィンとして具体的には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数 2 ～ 20、好ましくは 2 ～ 10 の直鎖状の α -オレフィン；例えば 3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセンなどの好ましくは 5 ～ 20、より好ましくは 5 ～ 10 の分岐状の α -オレフィンが挙げられる。

環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、ビニルシクロヘキサンなどの炭素原子数 3 ～ 20、好ましくは 5 ～ 1

5 のものが挙げられる。

芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、および α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o,p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、
5 *p*-エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレンが挙げられる。

共役ジエンとしては、例えば 1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタ
10 ジエンなどの炭素原子数 4 ~ 20、好ましくは 4 ~ 10 のものが挙げられる。

非共役ポリエンとしては、例えば 1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、
15 6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DMDT)、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペン
20 ル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどの炭素原子数 5 ~ 20、好ましくは 5 ~ 10 のものが挙げられる。

このセグメント PO^1 の重量平均分子量 (M_w) は特に限定されないが、通常 $500 \sim 1,000,000$ の範囲、好ましくは $5,000 \sim 500,000$ の範囲、より好ましくは $10,000 \sim 50,000$ の範囲にある。

- 5 式 (I) 中、 g^1 はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合 ($-NHCOO-$)、尿素結合 ($-NH-CO-NH-$)、シリルエーテル結合またはカルボニル結合であり、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましく、特にエーテル結合であることが好ましい。この結合部 g^1 は、上
- 10 記セグメント PO^1 と下記セグメント B^1 とを化学的に結合している。

なお結合部 g^1 には、ラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの重合反応で形成された構造の一部が含まれる場合がある。

- 式 (I) 中、 B^1 は不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントであり、具体的には、不飽和カルボン酸およびその誘導体、芳香族ビニル化合物、ヘテロ環式化合物残基含有ビニル化合物、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、窒素含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどのラジカル重合性モノマー；ラクトン、ラクタム、
- 15
- 20 2-オキサゾリン、環状エーテルなどの環状モノマーなどから導かれる繰返し単位からなるセグメントである。

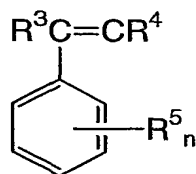
不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、

ビスクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などが挙げられ、不飽和カルボン酸の誘導体としては、これらの酸無水物およびこれらの酸ハライド、アミド、イミド、エステルなどの誘導体が挙げられる。

- 5 具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどを挙げることができる。これらの中では、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

芳香族系ビニル化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

20



上記式において、 R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なっていて

もよく、水素原子または炭素原子数が1～3のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基を挙げることができる。また、 R^5 は炭素原子数1～3の炭化水素基またはハロゲン原子を示し、具体的には、メチル基、エチル基、
5 プロピル基およびイソプロピル基並びに塩素原子、酸素原子およびヨウ素原子などを挙げることができる。また、 n は通常は0～5、好ましくは1～5の整数を表す。

上記式で表される芳香族ビニル化合物の具体的な例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、
10 m -メチルスチレン、 p -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロメチルスチレンなどが挙げられる。

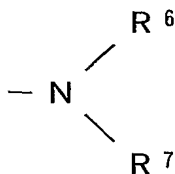
ヘテロ環式化合物残基含有ビニル化合物の具体的な例としては、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、2-ビニル
15 キノリン、3-ビニルイソキノリン、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルピロリドンなどが挙げられる。

ビニルエステル化合物の例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 n -酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステ
20 アリン酸ビニル、安息香酸ビニル、 p -tert-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどが挙げられる。

水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、

3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシ-プロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)エチルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル；10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-(メタ)アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどが挙げられる。

窒素含有エチレン性不飽和化合物としては、例えばエチレン性二重結合とアミノ基を有するアミノ基含有エチレン性不飽和化合物が挙げられ、このような化合物としては、次式で表されるアミノ基および置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体を挙げることができる。



式中、 R^6 は水素原子、メチル基またはエチル基を示し、 R^7 は、水素原子、炭素原子数 1 ～ 12、好ましくは 1 ～ 8 のアルキル基、または炭素原子数 6 ～ 12、好ましくは 6 ～ 8 のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換
5 基を有してもよい。

このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよび
10 メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類；N-ビニルジエチルアミンおよび N-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類；アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミド、および N,N-ジメチルアミノプロピルア
15 クリルアミドなどのアリルアミン系誘導体；アクリルアミドおよび N-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体；p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類；6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが用いられる。

エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物は、1 分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも 1 個以上有するモノマ
20 ーであり、このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物として具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリ

シジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジル
エステル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブテント
リカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸の
モノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
5 プト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（ナジック酸TM）のモノおよびジグリ
シジルエステル、エンド-シス-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メ
チル-2,3-ジカルボン酸（メチルナジック酸TM）のモノおよびジグリ
シジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびグリシジルエステル
などのジカルボン酸モノおよびアルキルグリシジルエステル（モノ
10 グリシジルエステルの場合は、アルキル基の炭素原子数は1～1
2。）、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、ア
リルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ス
チレン-p-グリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキ
シ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-
15 メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセ
ンモノオキシドなどが挙げられる。

これらのラジカル重合性モノマーの中でも、芳香族ビニル誘導体、
（メタ）アクリル酸誘導体、無水マレイン酸、酢酸ビニル、アクリロ
ニトリル、9-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチ
20 ルアクリルアミド、イソブチルビニルエーテル、イソブテンなどが
好ましい。さらには、スチレン、無水マレイン酸、メチルメタクリ
レート、エチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、酢酸
ビニル、ビニルアクリレート、ブチルアクリレート、アクリロニト
リル、塩化ビニルが好ましい。

環状モノマーとして具体的には、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコライド、ラクチド、 ε -カプロラクトン、 α -ピロリドン、 γ -ブチロラクタム、 ε -カプロラクタム、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エピクロルヒドリン、オキセタン、テトラヒドロフラン、アジリジン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。

このようなセグメント B¹ は、一方の端部が結合部 g¹ を介してセグメント P O¹ と結合しているが、結合部 g¹ と結合していない他方の端部に、アミノ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、アルデヒド基、水酸基、カルボン酸基、酸無水基、シラノール基、スルホン酸基、エポキシ基などから選ばれる極性基が結合していてもよい。この場合、該極性基はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を介してセグメント B¹ と結合していてもよい。

このセグメント B¹ の重量平均分子量は特に限定されないが、通常 50 ~ 1,000,000、好ましくは 100 ~ 500,000 の範囲である。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) 中のセグメント B¹ の割合は特に制限されないが、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) の重量に対して、0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%の量で含まれることが好ましい。

またオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のメルトフローレート (MFR ; ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) は、通常 0.01 ~ 200 g / 10 分、好ましくは 0.05 ~ 100 g / 10

分、さらに好ましくは 0.05 ~ 80 g / 10 分であることが望ましい。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、例えばまず末端に 1 3 族元素が結合したポリオレフィンを製造し、次いで該ポリオレフィンの存在下に、ラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの連鎖重合反応の重合活性種を形成させてこれらの反応を行い、必要に応じてラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの連鎖重合反応によって生成したセグメントの末端を酸素、窒素、ケイ素またはハロゲンを含む極性基に変換することにより製造することができる。

10 本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、熱可塑性樹脂を配合してオレフィン系重合体組成物 (D) として各種用途に用いることができる。ここで用いられる熱可塑性樹脂としては、下記熱可塑性樹脂 (C) が挙げられる。

(熱可塑性樹脂 (C))

15 オレフィン重合体組成物 (D) に含まれる熱可塑性樹脂 (C) としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS)、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニルなどが挙げられる。

20 ポリオレフィンとして具体的には、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・極性基含有ビニル共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メ

チル-1-ペンテン系重合体；3-メチル-1-ブテン単独重合体などの 3-
メチル-1-ブテン系重合体；ヘキセン単独重合体などのヘキセン系重
合体などが挙げられる。中でも、エチレン系重合体、プロピレン系
重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合が好ましく、エチレン系重合体
5 である場合はエチレン・極性基含有ビニル共重合体であることが好
ましい。

ポリエステルとして具体的には、ポリエチレンテレフタレート、
ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳
香族系ポリエステル；ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ- β -ヒド
10 ロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポ
リエチレンサクシネート、ポリヒドロキシブチレートなどの脂肪族
ポリエステルが挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレート
が特に好ましい。

ポリアミドとして具体的には、ナイロンー6、ナイロンー66、
15 ナイロンー10、ナイロンー12、ナイロンー46などの脂肪族ポ
リアミド；芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳
香族ポリアミドなどが挙げられる。中でも、ナイロンー6が特に好
ましい。

ポリアセタールとして具体的には、ポリホルムアルデヒド（ポリ
20 オキシメチレン）、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデ
ヒド、ポリブチルアルデヒドなどが挙げられる。中でも、ポリホル
ムアルデヒドが特に好ましい。

ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレ
ンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 α -メチルスチレンな

どとの二元共重合体であってもよい。

A B S としては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を 20 ~ 35 モル % の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を 20 ~ 30 モル % の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を 40 ~ 60 モル % の量で含有する A B S が好ましく用いられる。

ポリカーボネートとしては、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタンなどから得られるポリマーが挙げられる。中でも、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンから得られるポリカーボネートが特に好ましい。

上記ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) を用いることが好ましい。

上記ポリアクリレートとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレートを用いることが好ましい。

上記のような熱可塑性樹脂 (C) は、単独で用いてもよく、また 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

オレフィン系重合体組成物 (D) は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) を 1 ~ 99 重量 %、好ましくは 50 ~ 99 重量 % の量で、熱可塑性樹脂 (C) を、99 ~ 1 重量 %、好ましくは 50 ~ 1 重量 % の量で含有していることが望ましい。

さらに本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) およびオレフィン系重合体組成物 (D) は、架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機フィラー、結晶核剤、耐熱安定剤、

耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤などを含んでもよい。

(架橋剤)

架橋剤としては、イオウ、イオウ化合物および有機過酸化物などが挙げられる。

イオウとして具体的には、粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどが挙げられる。

イオウ化合物として具体的には、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物などが挙げられる。また、架橋温度で活性イオウを放出して架橋するイオウ化合物、例えばモルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなども使用することができる。なお、架橋剤としてイオウまたはイオウ化合物を用いる場合には、架橋促進剤を併用することが好ましい。

有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-tert-アミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-ヘキサン、 α, α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルヒドロパーオキサイドなどのアルキルパーオキサイド類；tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキ

シイソブチレート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシフタレートなどのパーオキシエステル類；ジシクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類が挙げられる。これらの有機過酸化物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

これらのうちでは、1分半減期温度が130℃～200℃である有機過酸化物が好ましく、具体的にジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-tert-アミルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)-ヘキサンなどが好ましい。なお、架橋剤として有機過酸化物を用いる場合には、架橋助剤を併用することが好ましい。

上記のような各種架橋剤のうち、イオウまたはイオウ系化合物としては、特にイオウを用いると優れた特性の架橋物を得ることができるため好ましいが、有機過酸化物が、特に架橋効率に優れているためより好ましい。

架橋剤がイオウまたはイオウ系化合物である場合には、これら架橋剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体(A-1)またはオレフィン系重合体組成物(D)100重量部に対して、通常0.5～10重量部、好ましくは0.5～9重量部、さらに好ましくは0.5～8重量部の割合で用いられる。なお、架橋剤などは、その他の架橋性の

共重合体例えばエチレン・トリエン共重合体などが配合される場合には、その分増量すればよく、架橋剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）と、その他の架橋性の共重合体との総量 100 重量部に対して、通常 0.5 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 9 重量部、さらに好ましくは 0.5 ~ 8 重量部の割合で用いられる。架橋時に使用される他の成分例えば架橋助剤、架橋促進剤などにおいても同様である。

架橋剤が有機過酸化物である場合には、該架橋剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D） 100 重量部に対して、0.05 ~ 3.0 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1.5 重量部の量で用いられる。

また該架橋剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D） 100 グラムに対して、通常 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。

これらの架橋剤の配合量が上記範囲にあると、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）の架橋が適度に行われ、得られる架橋物は、歪み回復、反撥弾性などのゴムの性質や機械的強度に優れ、押出シート成形した場合にもその表面荒れがなく良好な外観を呈し、しかも上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）の分子量の低下もほとんどなく、得られるフィルムまたはシートの機械的強度が優れる傾向がある。

なお、架橋処理した組成物は、通常の溶融混練のみで得られた組

成物に比べて、引張強度、引裂強度に優れ、表面硬度が低く永久伸びが小さいゴムの性質を示し、エラストマーとしての物性バランスに優れる。

5 なお、この組成物が架橋されているか否かは、組成物を沸騰キシレン中で4時間以上煮沸した後400メッシュの金網で濾過した残渣が組成物100重量部に対して10重量部以上であるか否かで判断することができる。

(架橋促進剤)

架橋促進剤として具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CBZ)、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィドなどのチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン (DPG)、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレートなどのグアニジン化合物；アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニアなどのアルデヒドアミンまたはアルデヒド-アンモニア系化合物；2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン系化合物；チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリアなどのチオユリア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド；テトラメチル

10

15

20

チウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系化合物；ジブチルキサントゲン酸亜鉛などのザンテート系化合物；亜鉛華などの化合物などが挙げられる。

これらの架橋促進剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D）の100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは2～10重量部の量で用いられる。

15 （架橋助剤）

架橋助剤は、有機過酸化物架橋の際に用いられ、該架橋助剤として具体的には、イオウ；*p*-キノンジオキシム、*p,p'*-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物；および多官能性モノマー、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの（メタ）アクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物；*N,N'*-*m*-フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

これら架橋助剤は、有機過酸化物1モルに対して0.5～2モル、

好ましくはほぼ等モルの量で用いることが好ましい。架橋助剤が上記量を超えて多いと、架橋反応が過度に進行して組成物の流動性が低下し、成形性が低下し、組成物中に残留する未反応モノマーが多くなる場合がある。

5 (軟化剤)

軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられ、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質を挙げることができる。なかでも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

軟化剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D）100重量部に対して、200重量部以下、好ましくは5～200重量部、より好ましくは10～150重量部、さらに好ましくは10～100重量部の量で用いられる。

(発泡剤)

発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、重炭酸ナトリウム、

炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤；N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルアジドなどのアジド化合物が挙げられる。これらのうちでは、

5 ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。

10

発泡剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D）100重量部に対して、0.5～30重量部好ましくは1～20重量部の量で用いられる。このような

15 量で発泡剤を含有するオレフィン系ブロック重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からは、見掛け比重が0.03～0.8 g / cm³の発泡体を製造することができる。

（発泡助剤）

20 また発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

発泡助剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D）100重量部に対して、0.01～10重量部好ましくは0.1～5重量部の量で用いられる。

（加工助剤）

- 5 加工助剤としては、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩、例えばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。加工助剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D）の総量
10 100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の量で適宜用いられる。

（密着性付与剤）

- 密着性付与剤は、架橋物を有する層と他の層（例えば塗膜などの加飾層）との密着性を改良するものであり、例えば有機スズ化合物、
15 第3級アミン化合物、水酸基含有（共）重合体、金属水酸化物などが挙げられる。

（充填剤）

充填剤には、補強性のある充填剤と補強性のない充填剤とがある。

- 補強性のある充填剤は、加橋物の引張り強さ、引き裂き強さ、耐
20 摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このような充填剤として具体的には、SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTなどのカーボンブラック、これらカーボンブラックをシランカップリング剤などで表面処理したもの、シリカ、活性炭酸カルシウム、微粉タルクなどが挙げられる。充填剤

としてカーボンブラックを用いる場合、通常ゴムに使用されるカーボンブラックならばその種類は問わず全て用いることができる。

また、補強性のない充填剤は、物性にあまり影響を与えることなく、ゴム製品の硬さを高めたり、コストを引き下げたりすることを
5 目的として使用される。このような充填剤としては、具体的には、タルク、クレイ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。

また、本発明では、無機充填剤および有機充填剤をいずれも用いることができる。

無機充填剤としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、
10 酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペント
15 ナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどが挙げられる。

中でも層状化合物が好ましく、さらには分散媒に対して膨潤・へき開性を有する粘土鉱物が特に好ましく用いられる。かかる粘土鉱物は、一般に、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネ
20 シウムなどを中心金属にした八面体層を有する2層構造を有するタイプと、シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした八面体層を両側から挟んでなる3層構造を有するタイプに分類される。前者の2層構造タイプとしては、カオリナイト族、アンチゴライト族などを挙げることができ、後者の3層構造タ

イブとしては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族などが挙げられる。

これらの粘土鉱物としては、より具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソ
5 タイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、テトラシリリクマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などが挙げられる。

10 また、粘土鉱物を有機物で処理したもの（以下、「有機修飾粘土鉱物」と称する場合もある。）も無機層状化合物として用いることができる（なお、有機物で処理した粘土鉱物に関しては、朝倉書店、「粘土の事典」参照）。

上記粘土鉱物の中でも、膨潤性またはへき開性の観点から、スメ
15 クタイト族、バーミキュライト族およびマイカ族が好ましく、さらに好ましくはスメクタイト族が好ましい。スメクタイト族としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライトを例示できる。

無機層状化合物を膨潤またはへき開させる分散媒は、例えば天然
20 の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトンなどが挙げられ、水やメタノールなどのアルコール類がより好ましい。

また、有機修飾粘土鉱物の場合、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素類；クロロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、パークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、メタアクリル酸メチル（MMA）、フタル酸ジオクチル（DOP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、シリコンオイルなどが

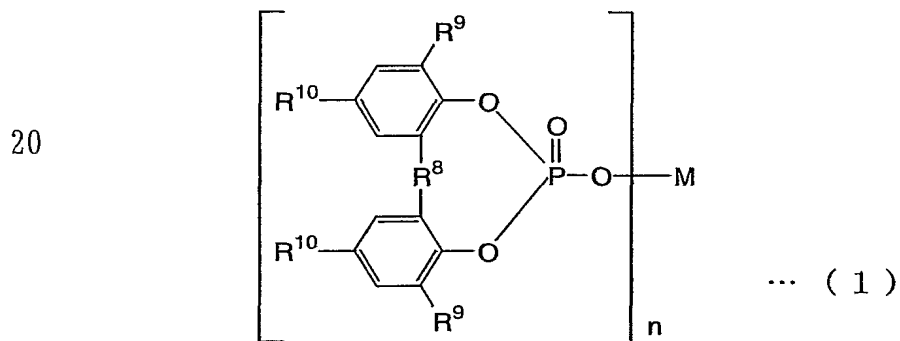
10 挙げられる。

（結晶核剤）

結晶核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。このような結晶核剤としては、下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデンソルビトール、芳香族カルボン酸、ロジン系核剤などが例示される。

15

芳香族リン酸エステル塩としては、下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。



（式中、 R^8 は酸素原子、イオウ原子または炭素原子数が 1 ～ 10 の

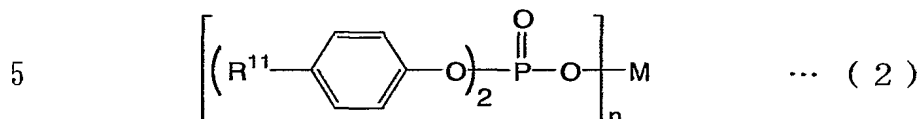
炭化水素基を示し、 R^9 および R^{10} は水素原子または炭素原子数は 1
～ 10 の炭化水素基を示し、 R^9 および R^{10} は同種であっても異種で
あってもよく、 R^9 同士、 R^{10} 同士または R^9 と R^{10} とが結合して環
状となっていていてもよく、 M は 1 ～ 3 価の金属原子を示し、 n は 1 ～
5 3 の整数である。)

前記一般式 (1) で表される化合物として具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-tert-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、

ル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-tert-オクチルメチレン-ビス
(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス-(2,
2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスフェート)、
マグネシウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-tert-ブチルフェニ
5 ル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-tert-
ブチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス
(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-
2,2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェニル) フォスフェー
ト、ナトリウム (4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-tert-ブチル-2,2'-ビフェニ
10 ル) フォスフェート、カルシウム-ビス [(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-tert-
ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチ
リデン-ビス (4-m-ブチル-6-tert-ブチルフェニル) フォスフェート、
ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェ
ート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-エチルフェニル) フォ
15 スフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-tert-ブチルフェ
ニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,
6-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,
2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスフェート]、
バリウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)
20 フォスフェート]、アルミニウム-トリス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-
ジ-tert-ブチルフェニル) フォスフェート] およびアルミニウム-トリス
[2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスフェー
ト] およびこれらの 2 個以上の混合物を例示することができる。特に
ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-tert-ブチルフェニル) フォ

スフェートが好ましい。

芳香族リン酸エステル塩として、下記一般式（２）で表される化合物が挙げられる。

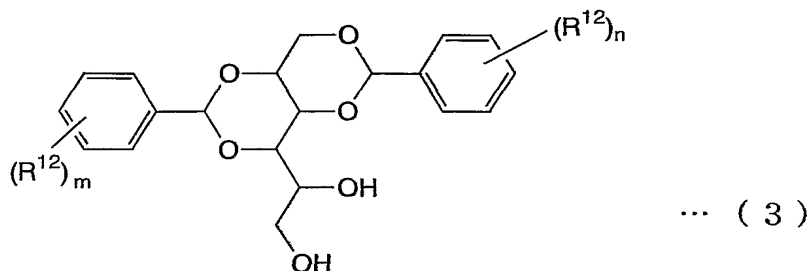


（式中、 R^{11} は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 M は 1 ～ 3 価の金属原子を示し、 n は 1 ～ 3 の整数である。）

- 10 前記一般式（２）で表される化合物として具体的には、ナトリウム-ビス(4-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-i-プロピルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-tert-オクチルフェニル)フォスフェート、カリウム-ビス(4-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス(4-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-ビス(4-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-tert-ブチルフェニル)フォスフェートおよびこれらの 2 種以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-ビス(4-tert-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。
- 15
- 20

ベンジリデンソルビトールとしては、下記一般式（３）で表される化合物が挙げられる。

56



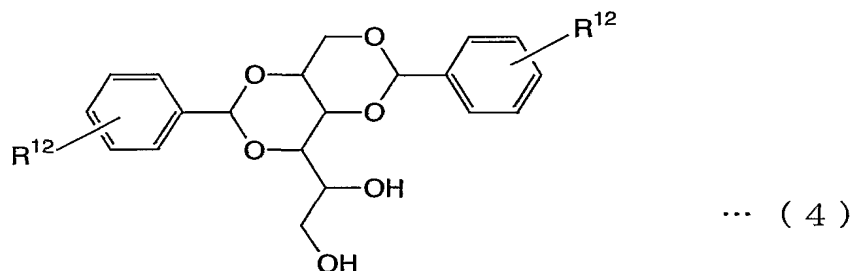
5

(式中、 R^{12} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 m および n はそれぞれ 0 ～ 5 の整数である。)

前記一般式 (3) で表される化合物として具体的には、1,3,2,4-ジ
 10 ベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジ
 リデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデン
 ソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビ
 トール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、
 1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、
 15 1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、
 1,3,2,4-ジ (*p*-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エ
 チルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-プロピルベンジ
 リデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*i*-プロピルベンジリデン) ソ
 ルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,
 20 3,2,4-ジ (*p*-*s*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*te*
rt-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (2',4'-ジメチルベ
 ンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メトキシベンジリデン)
 ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エトキシベンジリデン) ソルビトール、
 1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-

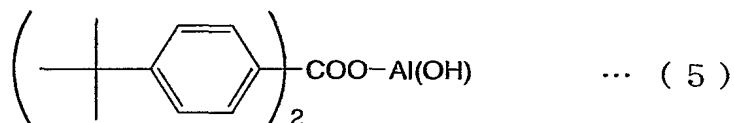
クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-ク
 ロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-ク
 ロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メ
 チルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-
 5 エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび
 1,3,2,4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの 2
 個以上の混合物を例示でき、特に 1,3,2,4-ジベンジリデンソルビト
 ール、1,3,2,4-ジ (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ
 (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデ
 ン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-クロルベ
 ンジリデン) ソルビトールおよびそれらの 2 種以上の混合物が好ま
 しい。

上記のようなベンジリデンソルビトールの中では、下記一般式
 (4) で表される化合物を好ましい例として挙げられる。



20 (式中、 R^{12} は互いに同一でも異なってもよく、メチル基またはエチル基を示す。)

芳香族カルボン酸としては、下記式 (5) で表されるアルミニウムヒドロキシジパラ tert-ブチルベンゾエートなどが挙げられる。



ロジン系の結晶核剤としては、例えばロジン酸の金属塩があり、

5 ロジン酸の金属塩とは、ロジン酸と金属化合物との反応生成物をいう。ロジン酸としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジン、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；前記天然ロジンの精製物、変性ロジンの精製物

10 などを例示できる。なお、前記 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマール酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げることができる。これらの中では、天然ロジン、変性ロジン、天然ロジンの

15 精製物および変性ロジンの精製物からなる群より選ばれる少なくとも一種のロジン酸であることが好ましい。ここで、ロジン酸は、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸な

20 どから選ばれる樹脂酸を複数含んでいる。

前記ロジン酸と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの金属元素を有し、かつ前記ロジン酸と造塩する化合物が挙げられる。具体的には、前記金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物

などが挙げられる。

その他の結晶核剤としては、高融点ポリマー、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩、無機化合物などを例示できる。

高融点ポリマーとしては、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタンなどのポリビニルシクロアルカン、ポリ 3-メチル-
5 1-ペンテン、ポリ 3-メチル-1-ブテン、ポリアルケニルシランなどが挙げられる。

芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、
10 チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

オレフィン系重合体組成物（D）は、各成分を種々公知の方法、例えばヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タ
ンブラブレンダーなどで混合する方法、または混合後、一軸押出機、
15 二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練し、造粒または粉碎する方法を採用して製造することができる。

（成形体の製造方法）

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-1）およびオレフィン系重合体組成物（D）は、カレンダー成形、押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピング成形などにより各種成形体を製造することができる。

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単軸スクリュウ押出機、

混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融したオレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）などに成形することができる。

- 5 延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、例えばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法により延伸することにより得られる。また本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からインフレーションフィルムを製造すること
10 ともできる。

- フィラメントは、例えば熔融した重合体または組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行えばよく、通常5～10倍程度の倍率で行うことが望ましい。また、フィ
15 ラメントは、メルトブローン法で調製してもよい。

- 射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を種々の形状に射出成形して製造することが
20 できる。

ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、製造することができる。

また、射出ブロー成形では、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を樹脂温度100℃～3

0 0℃、好ましくは1 0 0℃～2 5 0℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。

- 5 延伸（ブロー）倍率は、縦方向に1.1～1.8倍、横方向に1.3～2.5倍であることが望ましい。

スタンピング成形としてはスタンピングモールド成形が挙げられ、例えば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形（スタンピングモールド成形）する際の基材を上記オレフィン系
10 ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）で形成することができる。

（用途）

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）およびオレフィン系重合体組成物（D）は種々の用途に使用でき、例えば以下の用途に使用で
15 きる。

（フィルムおよびシート）

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からなるフィルムおよびシートは、柔軟性、透明性、粘着性、防曇性、耐熱性、分離性のいずれかに優れている。

20 （積層体）

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からなる層を少なくとも1層含む積層体としては、例えば農業用フィルム、ラップ用フィルム、シュリンク用フィルム、プロテクト用フィルム、血漿成分分離膜、水選択透過気化膜などの

分離膜例、イオン交換膜、バッテリーセパレータ、光学分割膜などの選択分離膜などがある。

(改質材)

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体
5 組成物 (D) を樹脂用改質剤として用いると、耐衝撃性、流動性、塗装性、結晶性、接着性、透明性などの改質効果がある。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) をゴム用改質剤として用いると、耐候性、耐熱性、接着性、耐油性などの改質効果がある。

10 ゴムとしては、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、クロロプレンゴム (CR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR)、ブチルゴム (IIR)、エチレン・プロピレン系ゴム (EPM、EPDM)、クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)、アクリルゴム (ACM、
15 ANMなど)、エピクロロヒドリンゴム (CO、ECOなど)、シリコーンゴム (Q)、フッ素系ゴム (FKMなど) などの架橋型ゴム；スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、アミド系、塩化ビニル系などの熱可塑性ゴムが挙げられる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体
20 組成物 (D) は、潤滑油用改質剤、例えばガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油、船用エンジン油、ギア油、機械油、金属加工油、モーター油、マシン油、スピンドル油、絶縁油などの潤滑油用途、またこれらの粘度調節剤、凝固点降下剤として用いることができる。

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）をワックス用改質剤として用いると、接着性、流動性、強度などの改質効果がある。ワックスとしては、モンタンワックス、ピートワックス、オゾケライト・セレシンワックス、石油ワックス
5 などの鉱物性ワックス、ポリエチレン、Fischer-Tropsch ワックス、化学修飾炭化水素ワックス、置換アミドワックスなどの合成ワックス、植物ろう、動物ろうなどが挙げられる。

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）をセメント用改質剤として用いると、成形性、強度な
10 どの改質効果がある。

セメントとしては、石灰、石こう、マグネシアセメント等の気硬性セメント、ローマンセメント、天然セメント、ポルトランドセメント、アルミナセメント、高硫酸塩スラグセメント等の水硬性セメント、耐酸セメント、耐火セメント、水ガラスセメント、歯科用セ
15 メントなどの特殊セメントなどがある。

（粘度調節剤、成形性改良剤）

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）は、凸版印刷インキ、平板印刷インキ、フレキソインキ、グラビアインキ等のインキ、油性塗料、繊維素誘導体塗料、合
20 成樹脂塗料、水性焼き付き塗料、粉状水性塗料、漆などのインキ・塗料の粘度調節剤、成形性改良剤として用いられる。

（建材・土木用材料）

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）は、例えば床材、床タイル、床シート、遮音シート、

断熱パネル、防振材、化粧シート、巾木、アスファルト改質材、ガasket・シーリング材、ルーフィングシート、止水シートなどの建材・土木用樹脂および建材・土木用成形体などに用いることができる。

5 (自動車内外装材およびガソリントank)

上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) からなる自動車内外装材、ガソリントankは、剛性、耐衝撃性、耐油性、耐熱性に優れる。

(電気・電子部品)

- 10 上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) は、電気・電子部品に用いることができ、電気・電子部品としては、電気絶縁材料；電子部品処理用器材；磁気記録媒体、磁気記録媒体のバインダー、電気回路の封止材、家電用素材、電子レンジ用容器などの容器用器材；電子レンジ用フィルム、高分子電解質基材、導電性アロイ基材などがある。また電気・電子部品
- 15 としては、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケーススイッチコイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、光コネクタ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、
- 20 小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶ディスプレイ部品、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、HDD部品、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電

子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、
5 電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、電磁シールド材、スピーカーコーン材、スピーカー用振動素子などがある。

(水性エマルジョン)

上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) を含む水性エマルジョン (水性樹脂分散体) は、
10 ヒートシール性に優れたポリオレフィン用の接着剤となり得る。

(塗料ベース)

上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) を含む溶剤分散体 (油性樹脂分散体) は、溶剤に対する分散安定性に優れ、金属や極性樹脂とポリオレフィンを接着
15 する際に良好な接着性を示す。

(医療・衛生用材料)

上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) は、不織布、不織布積層体、エレクトレット、医療用チューブ、医療用容器、輸液バッグ、プレフィルシリンジ、注射器などの医療用品、医療用材料、人工臓器、人工筋肉、濾過膜、
20 食品衛生・健康用品；レトルトバッグ、鮮度保持フィルムなどに用いることができる。

(雑貨類)

上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重

合体組成物（D）は、デスクマット、カッティングマット、定規、
ペンの胴軸・グリップ・キャップ、ハサミやカッターなどのグリップ、
マグネットシート、ペンケース、ペーパーフォルダー、バインダー、
ラベルシール、テープ、ホワイトボードなどの文房具；衣類、
5 カーテン、シーツ、絨毯、玄関マット、バスマット、バケツ、ホース、
バック、プランター、エアコンや排気ファンのフィルター、食器、
トレイ、カップ、弁当箱、コーヒーサイフォン用ロート、メガネ
フレーム、コンテナ、収納ケース、ハンガー、ロープ、洗濯ネット
などの生活日用雑貨類；シューズ、ゴーグル、スキー板、ラケット
10 ト、ボール、テント、水中メガネ、足ヒレ、釣り竿、クーラーボックス、
レジャーシート、スポーツ用ネット等のスポーツ用品；ブロック、
カードなどの玩具；灯油缶、ドラム缶、洗剤やシャンプーなどの
ボトルなどの容器；看板、パイロン、プラスチックチェーンなどの
表示類などに用いることができる。

15 （環境崩壊性樹脂）

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなる環境崩壊性樹脂、
または該共重合体（A-1）を含む環境崩壊性樹脂組成物は、耐熱性、
耐衝撃性などの実用的な物性に優れている。

環境崩壊性樹脂（組成物）は、スーパーマーケットで販売されて
20 いる魚肉、野菜、卵などの生鮮食品用容器、弁当、惣菜など持ち帰り
食品用容器、飲料カップやラーメンなど麺類食品の容器、アウト
ドア用の使い捨て皿などの容器、施設園芸用ハウス、トンネルハウ
スなどの農業用フィルム、漁網や釣り糸、釣り針などの漁業用品、
雨合羽やテントなどアウトドア用品用クロス、さらには、環境中で

崩壊しやすい保水材や保水フィルム生分解性を付与したフィルムやシート、容器などに用いられる。

（フィラー改質剤）

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）は、フィラー分散性改良材と分散性の改良されたフィラーを調製するための添加剤などの用途に好適に用いることができる。

（相溶化剤）

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）は、相溶化剤として用いることができる。上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を相溶化剤として用いると、ポリオレフィンと、極性基を含有する熱可塑性樹脂とを任意の割合で混合することができる。本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-1）は、ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを有しているので元来非相溶であった成分を混和させることができ、オレフィン系ブロック共重合体を用いない場合に比べて破断点伸びを著しく向上させることができる。

（その他）

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）は、上記以外にもマイクロカプセル、PTP包装、ケミカルバルブ、ドラッグデリバリーシステムなどに用いることができる。

上記のようなオレフィン系ブロック共重合体（A-1）としては、セ

- グメント $P O^1$ が、分岐状オレフィン、環状オレフィン、共役ジエン、非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のモノマー、必要に応じて炭素原子数2～20の直鎖状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンを重合させて得られたポリオレフィンセグメントであるオレフィン系ブロック共重合体 (A-11)、上記セグメント $P O^1$ が、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて得られ、長鎖分岐を含むポリオレフィンセグメントであるオレフィン系ブロック共重合体 (A-12)、セグメント $P O^1$ が重量平均分子量が2,000未満であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-13)、セグメント B^1 が、重量平均分子量が500未満であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-14)、結合部 g^1 が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、上記セグメント B^1 が連鎖重合で得られたものであるオレフィン系ブロック共重合体などがある。
- 15 以下これらオレフィン系ブロック共重合体 (A-11) ないし (A-14) について具体的に説明する。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12)

- オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) においてセグメント $P O^1$ は、分岐状オレフィン、環状オレフィン、共役ジエン、非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のモノマー、必要に応じて炭素原子数2～20の直鎖状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンを重合、好ましくは配位アニオン重合で重合させて得られるポリオレフィンセグメントであり、具体的には分岐状オレフィン、環状オレフィン、共役ジエン、非共役ポリエンから選ばれる
- 20

少なくとも1種のモノマー、必要に応じて炭素原子数2～20の直鎖状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンの単独重合体または共重合体である。

分岐状オレフィン、環状オレフィン、共役ジエン、非共役ポリエン、炭素原子数2～20の直鎖状 α -オレフィンとしては上記と同様のものが挙げられる。このポリオレフィンセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであってもよい。

セグメントPO¹がポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ3-メチル-1-ブテンなどの分岐状オレフィンから得られるセグメントであると、高融点で高性能のオレフィン系ブロック共重合体(A-11)となる。

セグメントPO¹がポリ環状オレフィンであると、結晶を有さなくても高いガラス転移点を示すため高い耐熱性を有するオレフィン系ブロック共重合体(A-11)となる。またエチレンと環状オレフィンと他の α -オレフィンとを組み合わせることによってガラス転移点を調整することができ、このため室温で軟質ポリ塩化ビニルのような柔軟な触感のオレフィン系ブロック共重合体(A-11)を得ることができる。

セグメントPO¹が共役ジエンまたは非共役ポリエンから導かれる繰り返し単位を含むと、架橋、発泡などの用途に好適に用いられるオレフィン系ブロック共重合体(A-11)となる。

オレフィン系ブロック共重合体(A-11)においてセグメントPO¹は、分岐状オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合または共重合して得られたセグメントが好ましく、具体的には

4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテン系重合体、3-メチル-1-ブテン単独重合体などの 3-メチル-1-ブテン系重合体などが好ましい。

5 オレフィン系ブロック共重合体 (A-12) においてセグメント P O¹ は、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを重合、好ましくは配位アニオン重合で重合させて得られ、長鎖分岐を含むポリオレフィンセグメントである。

10 炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンとしては、上記炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状 α -オレフィン、分岐状オレフィン、環状オレフィン、共役ジエン、非共役ポリエンなどが挙げられる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-12) においてセグメント P O¹ は、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 20 の直鎖状 α -オレフィンまたは分岐状オレフィンとから得られたものであることが好ましい。

15 セグメント P O¹ が長鎖分岐を含むことは特表平 7-500622 号公報に示されている以下の判定式を用いることで確認することができる。

$$I_{10} / I_2 \geq (M_w / M_n) + 4.63 \quad \dots (6)$$

20 ここで I_{10} は 10 kg 荷重で測定した 190℃ におけるメルトインデックスを示し、 I_2 は 2.14 kg 荷重で測定した 190℃ におけるメルトインデックスを示す。また、 M_w および M_n は、オルトジクロロベンゼンを溶媒とし 140℃ で GPC を用いて測定された重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) を示す。

セグメント P O¹ が上記式 (6) を満たしている場合には長鎖分岐を含む。

セグメント PO^1 が上記式 (6) を満たすかどうかは、セグメント PO^1 となるポリオレフィンについて判断してもよく、またオレフィン系ブロック共重合体 (A-12) の結合部 g^1 を例えば光、酸素、酸、アルカリなどを用いて切断し、セグメント PO^1 に由来する成分とセグメント B^1 に由来する成分とに分離した後、セグメント PO^1 に由来する成分について I_{40} 、 I_2 、 M_w および M_n を測定し、上記式 (6) を満足するかどうか判断してもよい。

セグメント PO^1 が長鎖分岐を含むと、オレフィン系ブロック共重合体 (A-12) は溶融張力に優れ、フィルム、シート、ブロー成形体等の成形において成形性に優れる。また、射出成形においては、表面の平滑性等が発現し、外観に優れた成形品を得ることができる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12) においてセグメント PO^1 は、重量平均分子量が 2,000 以上であることが好ましく、2,000 ~ 5,000,000 の範囲にあることがより好ましく、2,000 ~ 1,000,000 の範囲にあること特に好ましく、10,000 ~ 800,000 の範囲にあることがさらに好ましい。

またオレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12) においてセグメント PO^1 は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下であることが望ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12) において結合部 g^1 は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテル結合であることが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12) においてセグメント B^1 は連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、

不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましい。より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

この官能性セグメントは、少なくとも1種の連鎖重合性モノマーを連鎖重合させることによって得られ、例えば少なくとも1種のラジカル重合性モノマーをラジカル重合するか、少なくとも1種の環状モノマーを開環重合するかまたは少なくとも1種のイオン重合性モノマーをイオン重合することなどによって得られる。

ラジカル重合に用いられるラジカル重合性モノマーとしては、上述したような不飽和カルボン酸およびその誘導体、芳香族ビニル化合物、ヘテロ環式化合物残基含有ビニル化合物、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、窒素含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

開環重合に用いられる環状モノマーとしては、上述したようなラクトン、ラクタム、2-オキサゾリン、環状エーテルなどが挙げられる。

イオン重合に用いられるイオン重合性モノマーとしては、特に（メタ）アクリル酸エステル、アクリロニトリル、アクリルアミドなどのアニオン重合性モノマーなどが挙げられる。

これらの中でも ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクタム、エチレンオキサイドが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12) においてセグメント B¹ は、スチレン系重合体、酢酸ビニルエステル系重合体、アクリル酸エステル系重合体、メタクリル酸エステル系重合体、ビニルホルムアミド系重合体、アクリルアミド系重合体、環状エステル系重合体、環状アミド系重合体、環状エーテル系重合体、オキサゾリン系重合体または含フッ素系重合体であることが好ましい。

またラジカル重合反応または開環重合反応により得られた重合体が好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12) においてセグメント B¹ は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 500 ~ 5,000,000、より好ましくは 5,000 ~ 1,000,000 さらに好ましくは 5,000 ~ 800,000 の範囲にあることが望ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12) 中のセグメント B¹ の割合は特に制限されないが、オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) または (A-12) の重量に対して、0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%の量で含まれることが好ましい。

またオレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12) のメルトフローレート (MFR ; ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) は、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 100 g/10 分、さらに好ましくは 0.05 ~ 80 g/10 分であることが望ましい。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12) として具体的には、例えば以下のようなものがある。

(1) セグメント $P O^1$ がエチレンと環状オレフィンと、必要に応じて炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィン (好ましくは、プロピレン、ブテン) との共重合体 (エチレン含量: 1 ~ 99 モル%, 環状オレフィン含量: 1 ~ 50 モル%, α -オレフィン含量: 0 ~ 50 モル%,
5 M_w : 10,000 ~ 1,000,000) であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリメチルメタクリレートなどの (メタ) アクリル酸エステル重合体 (M_w : 500 ~ 1,000,000) またはポリスチレンなどの芳香族ビニル化合物重合体 (M_w : 500 ~ 1,000,000) であるブロック共重合体。

10 セグメント $P O^1$ がエチレン・プロピレン・環状オレフィン共重合体である場合は成形性に優れるとともに、形状記憶性に優れた電線被覆材料が得られる。またセグメント B^1 がポリメチルメタクリレートまたはポリスチレンである場合は、成形性に優れるとともに、耐熱性、無機充填剤との接着性にも優れるため、破断点伸びに優れた
15 電線被覆材料が得られる。このオレフィン系ブロック共重合体を電線被覆材料として用いる場合には、充填剤等を添加することなく使用することができるが、水酸化マグネシウムなどの無機充填剤またはビニルトリメトキシシランなどの架橋剤を添加することが好ましい。

20 (2) セグメント $P O^1$ が α -オレフィン・共役ポリエン共重合体または α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体、例えばエチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンと非共役ポリエンとの共重合体 (エチレン含量 / α -オレフィン含量 = 95 / 5 ~ 55 / 45 (モル比)) であり、結合部 g^1 がエーテル結合またはアミド結合であり、

セグメント B¹ が芳香族ビニル化合物もしくはヘテロ環式化合物残基含有ビニル化合物から得られる重合体またはこれらの共重合体であるブロック共重合体

このようなオレフィン系ブロック共重合体は、ゴム用改質剤として好適である。

(製法方法)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-11) および (A-12) は、例えばまず末端に 1 3 族元素が結合したポリオレフィンを製造し、次いで該ポリオレフィンの存在下に、連鎖重合反応、例えばラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの重合活性種を形成させてこれらの反応を行うことにより製造することができる。

末端に 1 3 族元素が結合したポリオレフィンは、遷移金属による配位重合により製造することができ、例えば従来公知のオレフィン重合用触媒の存在下に、上述したような炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンを単独重合または共重合させる。ここで製造されるポリオレフィンが、オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) または (A-12) のセグメント P O¹ となる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) のセグメント P O¹ となるポリオレフィンは、例えば以下のようにして製造される。

セグメント P O¹ となるポリオレフィンの製造に用いられる従来公知のオレフィン重合用触媒としては、TiCl₃ 系触媒、MgCl₂ 担持型 TiCl₄ 系触媒、メタロセン系触媒、ポストメタロセン系触媒などが挙げられ、メタロセン系触媒を用いることが好ましい。

好ましく用いられるメタロセン系触媒としては、従来公知のメタ

ロセン系触媒が挙げられ、メタロセン系触媒の例としては、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のメタロセン化合物が挙げられる。メタロセン化合物は、使用条件下で液状のものでも固体状のものでも使用することができる。また、
5 これらは単一化合物である必要はなく、他の化合物に担持されていてもよいし、他の化合物との均質混合物であってもよく、さらに他の化合物との錯化合物や複化合物であってもよい。

ポリオレフィンの製造には、従来公知のメタロセン系触媒の中でも、C 2 対称または C 1 対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物を使用することが好ましい。
10

C 2 対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物としては、rac-エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジル
15 コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]}
20 ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル]}
ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(9-アントリル)インデニル]}
ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(9-フェナント

- リル)インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-メチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル]} ジルコニウムジクロリド、
- 5 rac-ジメチルシリレン-ビス [1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス [1-(2-
- 10 n-プロピル-4-フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-n-プロピル-4-(1-ナフチル)インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル]} ジルコニウムジクロリドなどを好ましい例として挙げる事ができる。
- 15 C 1 対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物としては、エチレン [2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル] (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン [2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル] (2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (9-フルオレニル) (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなどを好ましい例として挙げる事ができる。
- 20

また、従来公知のメタロセン化合物の中で好ましくは使用されるメタロセン化合物としては、置換シクロペンタジエニル基を1個の

み有するメタロセン化合物も挙げられる。

例えば(第3級ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)メチレンチタンジクロリド、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジルなど。

さらに従来公知のメタロセン化合物の中で好ましくは使用されるメタロセン化合物としては、置換シクロペンタジエニル基を2個有し、この2個のシクロペンタジエニルが(置換)アルキレン、(置換)シリレンなどの結合基で結合されていないメタロセン化合物も挙げられる。

例えばビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフ

ルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)5
ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

上記メタロセン化合物は、単独で用いても2種類以上を組み合わせ15
せて用いてもよく、 TiCl_3 系触媒、 MgCl_2 担持型 TiCl_4 系触媒、ポストメタロセン系触媒などの他のオレフィン系重合用触媒と組み合わせ用いてもよい。

ポリオレフィンの製造の際には、メタロセン化合物は、下記有機金属触媒成分と組み合わせて使用される。また、 TiCl_3 系触媒、 MgCl_2 担持型 TiCl_4 系触媒またはポストメタロセン系触媒が使用される場合も下記有機金属触媒成分と組み合わせて使用される。20

ポストメタロセン触媒は、窒素原子または酸素原子を配位子中に含有する遷移金属錯体であり、該遷移金属錯体としては従来公知のものが好ましく使用される。ポストメタロセン触媒の例としては、

以下の文献に記載されているような遷移金属錯体が挙げられる。

- 1) M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415
- 2) M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267-268
- 3) D. H. McConville et al., Macromolecules 1996, 29, 5241-5243
- 5 4) R. F. Jordan et al., Organometallics 1997, 16, 3282-3302
- 5) R. H. Grubbs et al., Organometallics 1998, 17, 3149-3151
- 6) S. Collins et al., Organometallics 1999, 18, 2731-2733
- 7) M. S. Eisen et al., Organometallics 1998, 17, 3155-3157
- 8) M. S. Eisen et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 8640-8636
- 10 9) R. F. Jordan et al., J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 8125-8126
- 10) K. Hakala et al., Macromol. Rapid Commun. 18, 634-638 (1997)

有機金属触媒成分は、周期表第 1 3 族から選ばれる元素を含むものが好ましく、中でも有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、周期表第 1 族元素とアルミニウムまたはホウ素との錯アルキル化合物などが好ましく挙げられる。

有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式で示される化合物を例示することができる。



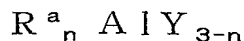
(式中、 R^a は炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基を示し、X はハロゲンまたは水素を示し、n は 0 ～ 3 である。)

R^a は、炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ト

リルなどである。

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

また有機アルミニウム化合物として、下記一般式で示される化合物を用いることもできる。



上記式において、 R^a は上記と同様であり、

Yは、 $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、

$-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 n は 1 ~ 2 であり、
 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h は、メチル、エチル、イソプロピル、イソ
 ブチル、シクロヘキシル、フェニルなどであり、 R^e は水素原子、メ
 チル、エチル、イソプロピル、フェニル、トリメチルシリルなどで
 5 あり、 R^f および R^g はメチル、エチルなどである。

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、以下のよ
 うな化合物を例示できる。

(i) $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えば

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキ
 10 シド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(ii) $R^a_n Al(OSiR^c)_{3-n}$ で表される化合物、例えば

$Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2$
 $Al(OSiEt_3)$ など、

(iii) $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば

15 $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ など、

(iv) $R^a_n Al(NR^e_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば

Me_2AlNEt_2 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN(Me$
 3 $Si)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ など、

(v) $R^a_n Al(SiR^f_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば

20 $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ など、

(vi) $R^a_n Al[N(R^g)-AlR^h_2]_{3-n}$ で表される化合物、例えば

$Et_2AlN(Me)-AlEt_2(iso-Bu)_2$ 、 $AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$
 など。

またこれに類似した化合物、例えば酸素原子、窒素原子を介して

2 以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げる
ことができる。

具体的には、 $(C_2H_5)_2 Al O Al (C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2 Al O Al$
 $(C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$ など。

5 さらにメチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピル
アルミノキサン、ブチルアルミノキサンなどのアルミノキサン類を
挙げることもできる。

また、下記一般式で表される有機アルミニウム化合物を用いるこ
ともできる。



(式中、 R^a 、 X 、 Y は上記と同様である)

有機ホウ素化合物としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フル
オロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、ト
リス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロ
15 フェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリ
ル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、テキシルボラ
ン、ジシクロヘキシルボラン、ジシアミルボラン、ジイソピノカン
フェニルボラン、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ジメチルボラン、
ジクロロボラン、カテコールボラン、B-ブromo-9-ボラビシクロ[3.3.
20 1]ノナン、ボラン-トリエチルアミン錯体、ボラン-メチルスルフィ
ド錯体などが挙げられる。

また、有機ホウ素化合物としてイオン性ホウ素化合物を使用して
もよい。このような化合物としては、トリエチルアンモニウムテトラ
ラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)

ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (p-トリル) ホウ素、トリメ
 チルアンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモ
 ニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリプロピルアン
 モニウムテトラ (o,p-ジメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アン
 5 モニウムテトラ (p-トリフルオロメチルフェニル) ホウ素、N,N-ジメチ
 ルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモ
 ニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリフェニルカルベニウムテトラ
 キス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウム
 テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ビス [トリ (n-ブチ
 10 ル) アンモンニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモンニ
 ウム] デカボレートなどを挙げる事ができる。

周期表第 1 族元素とアルミニウムとの錯アルキル化物としては、
 下記一般式で表される化合物が例示できる。



15 (式中、 M^I は、Li、Na または K を示し、 R^I は、炭素原子数 1 ~
 15 の炭化水素基を示す。)

具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げら
 れる。

有機ホウ素化合物および周期表第 1 族元素とホウ素との錯アルキ
 20 ル化物としては、前述の有機アルミニウム化合物および周期表第 1
 族元素とアルミニウムとの錯アルキル化物のアルミニウムをホウ素
 で置換した構造の化合物を挙げる事ができる。

上記有機金属触媒成分は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わ
 せて用いることができる。

有機金属触媒成分は、水素－13族元素結合を有する化合物と、トリアルキルアルミニウムまたはアルミノキサン類またはイオン性ホウ素化合物とを組合わせて用いることが好ましく、該水素－13族元素結合を有する化合物は、水素－ホウ素結合を有する化合物であることが好ましい。これらの化合物は混合した後に重合に用いるか、トリアルキルアルミニウムまたはアルミノキサン類またはイオン性ホウ素化合物のみを用いて重合を開始した後に、水素－13族元素結合を有する化合物を重合系に添加することが好ましい。

水素－13族元素結合を有する化合物としては、例えば有機アルミニウム化合物のうちジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライドなどが挙げられ；有機ホウ素化合物のうち9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ジメチルボラン、ジクロロボラン、カテコールボランなどが挙げられる。

上記のようなオレフィン重合用触媒は、予備重合をしてもよい。予備重合を行う方法に特に制限はないが、例えば不活性溶媒の共存下で行うことができ、不活性溶媒にオレフィンおよび各触媒成分を加え、比較的温和な条件下で予備重合を行うことが好ましい。この際、生成した予備重合体が重合媒体に溶解する条件下に行ってもよいし、溶解しない条件下に行ってもよいが、好ましくは溶解しない条件下に行う。

予備重合に用いられるオレフィンとしては、炭素原子数2以上の α -オレフィンが挙げられ、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-

1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。また予備重合で用いられる α -オレフィン、後述するオレフィン重合で用いられる α -オレフィンと同一であっても、異なってもよいが、オレフィン重合に用いるオレフィンと同一のものが好ましい。

10 また上記不活性溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなど
15 のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらは組み合わせて用いてもよい。

これらの不活性溶媒のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。予備重合は、 α -オレフィンが液状となる状態で行うこともできるし、気相条件下で行うことも可能である。また予備重
20 合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができる。さらに予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体(A-11)のセグメントPO¹となるポリオレフィンは、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、

上述したような炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンを単独重合または共重合（以下、単に「オレフィン重合」ということがある。）させて得られる。

オレフィン重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または
5 気相重合法のいずれにおいても実施することができる。懸濁重合の反応溶媒としては、前述の不活性溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。反応温度は、通常 $-50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常 $0.1 \sim 100 \text{ atm}$ 、好ましくは $1 \sim 50$
10 atm である。オレフィン重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができ、2 段以上に分けて行う場合は、反応条件は同じであっても異なってもよい。

オレフィン重合では、重量平均分子量が通常 2,000 以上のポリオレフィンを製造する。この際、一般的な分子量調節剤である分子
15 状水素を重合系に存在させないことが好ましく、分子量の調節は、上記有機金属触媒成分の濃度、重合温度、オレフィンの濃度（重合圧力）のいずれか 1 種以上を制御することによって行うことが好ましい。分子量を調製する方法として具体的には、例えば分子状水素が実質的に存在しない懸濁重合において、上記有機金属触媒成分の
20 濃度を増大させると、得られるポリオレフィンの分子量を低下させることができ、また分子状水素が実質的に存在しない懸濁重合において、重合温度を高めると、得られるポリオレフィンの分子量を低下させることができる。

上記のようにして得られたポリオレフィンの片末端は、13 族元

素が結合した末端または不飽和結合末端である。ポリオレフィンの片末端に13族元素が結合した末端であるか、不飽和結合末端であるかは、用いられる有機金属触媒成分の種類および／または量、重合温度などの重合条件による。

- 5 ポリオレフィンの片末端が不飽和結合末端である場合には、13族元素含む化合物を反応させて13族元素が結合した末端に変換する。なお、得られたポリオレフィンが、片末端に13族元素が結合したものと、片末端が不飽和結合末端であるものとの混合物である場合にも、必要に応じて、片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンの末端を13族元素が結合した末端に変換してもよい。

反応に用いられる13族元素含む化合物は、前述の有機化合物触媒成分として例示した化合物の中から選ばれ、有機アルミニウム化合物または有機ホウ素化合物として例示した化合物が好ましく用いられる。中でもトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウム
15 ムハイドライドまたは1つ以上の水素－ホウ素結合を有するホウ素化合物であることがより好ましく、1つ以上の水素－ホウ素結合を有するホウ素化合物であることが特に好ましい。最も好ましい化合物としては、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナンが挙げられ、該9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナンはモノマーであってもダイマーであってもよい。

- 20 片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンと、13族元素含む化合物との反応は、例えば以下のようにして行われる。

①末端がビニリデン基であるポリプロピレン0.1～50gと、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの0.01～5モル／リットル－オクタン溶液を5～1000mlとを混合し、0.5～6時間還流さ

せる。

- ②末端がビニリデン基であるポリプロピレン 0.1 ~ 50 g と、5 ~ 1000 ミリリットルの無水テトラヒドロフランと、0.1 ~ 50 ミリリットルの 9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナンの 0.05 ~ 10 モル /
- 5 リットル—テトラヒドロフラン溶液とを混合し、20 ~ 65 °C で 0.5 ~ 24 時間攪拌する。

以上のようにしてオレフィン系ブロック共重合体 (A-11) のセグメント P O¹ となるポリオレフィンを製造する。得られたポリオレフィンの片末端には 13 族元素が結合している。該 13 族元素はホウ

10 素であることが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-12) のポリオレフィンセグメント P O¹ となる長鎖分岐を含むポリオレフィンは、例えば以下のようにして製造される。

長鎖分岐を含むポリオレフィンは、例えば

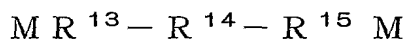
- 15 (i) アニオン化されたインデニル基またはその置換体から選ばれた 2 個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位化合物 (i-1) と、周期表第 4 族の遷移金属のハロゲン化物 (i-2) との反応により得られる触媒成分、

(ii) 有機アルミニウムオキシ化合物、

- 20 (iii) 有機アルミニウム化合物、および

(iv) 担体、から形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとを、得られる共重合体の密度が 0.86 ~ 0.95 g / cm³ となるように共重合させることによって製造することができる。

上記の触媒成分 (i) の合成に用いられる、アニオン化されたインデニル基またはその置換体から選ばれた 2 個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位化合物 (i-1) は、下記式



- 5 (式中、 R^{13} および R^{15} はインデニルアニオン、置換インデニルアニオンまたはその部分水素化物アニオンであり、 R^{13} と R^{15} は同一であっても異なってもよい。 R^{14} は低級アルキレン基であり、 M はアルカリ金属カチオンである)

10 で表され、具体的には、エチレンビスインデニルジリチウム、エチレンビスインデニルジナトリウム、エチレンビス (4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル) ジリチウム、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジリチウム、エチレンビス (5-メチル-1-インデニル) ジリチウム、エチレンビス (6-メチル-1-インデニル) ジリチウム、エチレンビス (7-メチル-1-インデニル) ジリチウムなどが挙げられる。

- 15 周期表第 4 族の遷移金属のハロゲン化物 (i-2) として具体的には、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、四塩化チタニウム、四臭化チタニウムなどが挙げられる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-12) のセグメント $P O^1$ の製造に用いられる触媒成分 (i) は、上記のような二座配位化合物 (i-1) と、遷移金属のハロゲン化物 (i-2) とを、エーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、二塩化メチレンなどの有機溶媒中で混合接触することにより得られる。この際、二座配位化合物 (i-1) と遷移金属のハロゲン化物 (i-2) との混合モル比 ($M R^{13} - R^{14} - R^{15} M$ / 遷移金属) は 0.5 ~ 2、好ましくは 0.75 ~ 1.

2 5 の範囲であり、遷移金属のハロゲン化物（i-2）の濃度は、遷移金属換算で通常 0.03～0.5 モル／リットル、好ましくは 0.05～0.3 モル／リットルの範囲であることが望ましい。

有機アルミニウムオキシ化合物（ii）としては、従来公知のアルミ
5 ミノオキサンが好ましい。

従来公知のアルミノオキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができる。

（1）吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和
10 物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

（2）ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウ
15 ム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

（3）デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

20 なお、このアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

アルミノオキサンの溶液を製造する際に用いられる有機アルミニ

ウム化合物として具体的には、上記有機金属触媒成分として例示した有機アルミニウム化合物と同様のもの（但し、アルミノキサン類を除く。）が挙げられる。

また、この有機アルミニウム化合物として、一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である) で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独でまたは組み合わせて用いられる。

アルミノオキサンの溶液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（例えば塩素化物、臭素化物など）などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

有機アルミニウム化合物 (iii) としては、例えば上記有機金属触媒成分として例示した有機アルミニウム化合物と同様の有機アルミニウム化合物（但し、アルミノキサン類を除く。）を例示することができる。

上記のような有機アルミニウム化合物としては、一般式 $R^a_3 Al$ 、

$R^a_n Al (OR^b)_{3-n}$ または $R^a_n Al (OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、特に R^a がイソアルキル基であり、 $n = 2$ のものが好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

- 5 担体 (iv) は、無機または有機の化合物であって、粒径が $10 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu m$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。

このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、
 10 BaO 、 ThO_2 などまたはこれらの混合物もしくはこれらを含む混合物、例えば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分として含有する担体が好
 15 ましい。

なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

- 20 このような担体 (iv) はその種類および製法により性状は異なるが、好ましく用いられる担体 (iv) は、比表面積が $50 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $100 \sim 700 m^2/g$ であり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 cm^3/g$ であることが望ましい。該担体 (iv) は、必要に応じて $150 \sim 1000^\circ C$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ C$ で焼成

して用いられる。

さらに、担体としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン
5 などの炭素原子数 $2 \sim 14$ の α -オレフィンを主成分とする（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分とする重合体もしくは共重合体を例示することができる。

本発明では、長鎖分岐を含むセグメント PO^1 を製造するに際して、
上記のような触媒成分（i）（ii）（iii）および（iv）にオレフィ
10 ンを予備重合することによって形成される触媒が用いられることが望ましい。

予備重合に先立って、予め触媒成分（iv）の担体上に触媒成分（i）または触媒成分（i）と（ii）または触媒成分（i）、（ii）および（iii）を担持しておいてもよいし、各触媒成分を任意に
15 接触混合するだけで予備重合に供してもよい。この際、互いに結合していないシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物（vi）を触媒成分（i）と併用して用いると粒子形状に優れた球状オレフィン共重合体を製造することができる。

必要に応じて、本発明で用いられる互いに結合していないシクロ
20 アルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物（vi）として、具体的には、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス

(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

また、触媒成分 (i) と遷移金属化合物 (vi) の使用割合は、成分 (i) と成分 (vi) との合計量を 100 モル%とした場合に、成分 (vi) は 0 ~ 50 モル%、好ましくは 5 ~ 40 モル%、より好ましくは 10 ~ 30 モル%の量である。

予備重合に際しては、オレフィン重合体は、担体 (iv) 1 g 当り 0.05 ~ 100 g、好ましくは 0.1 ~ 50 g、より好ましくは 0.2 ~ 30 g の量で予備重合されることが望ましい。

10 オレフィンとしては、炭素原子数 2 ~ 20 の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを例示することができる。これらの中でエチレンが好ましい。

15 予備重合は、無溶媒下または不活性炭化水素媒体中で行われる。予備重合するに際しては、担体 (iv) 1 g に対して有機アルミニウム化合物 (iii) は 0.2 ~ 20 ミリモル、好ましくは 0.5 ~ 10 ミリモルの量で用いられ、有機アルミニウムオキシ化合物 (ii) はアルミニウム原子として 1 ~ 50 ミリグラム原子、好ましくは 2 ~ 20
20 ミリグラム原子の量で用いられ、触媒成分 (i) は遷移金属原子として 0.02 ~ 2 ミリグラム原子、好ましくは 0.05 ~ 1 ミリグラム原子の量で用いられることが望ましい。

また、有機アルミニウム化合物中のアルミニウム原子 Al (iii) と有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子 Al (ii) とのモル

比 $[Al(ii)/Al(i)]$ は、通常 $0.02 \sim 3$ 、好ましくは $0.05 \sim 1.5$ であり、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子 $Al(ii)$ と触媒成分 (i) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[Al(ii)/M]$ は通常 $5 \sim 250$ 、好ましくは $10 \sim 150$ の範囲であることが望ましい。また不活性炭化水素媒体中で重合する際の触媒成分 (i) の濃度は、遷移金属原子換算で通常 $0.1 \sim 10$ ミリグラム原子/リットル、好ましくは $0.5 \sim 5$ ミリグラム原子/リットルの範囲であることが望ましい。

予備重合温度は $-20^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲である。予備重合は、回分式または連続式のいずれで行ってもよく、また減圧、常圧または加圧下いずれでも行うことができる。予備重合においては、水素などの分子量調節剤を共存させてもよいが、少なくとも 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.2 dl/g 以上、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ dl/g}$ であるような予備重合体を製造することができる量に抑えることが望ましい。

このようにして得られた予備重合触媒には、担体 (iv) 1 g 当り触媒成分 (i) が遷移金属原子換算で $0.1 \sim 50$ ミリグラム、好ましくは $0.3 \sim 30$ ミリグラム、より好ましくは $0.5 \sim 20$ ミリグラムの量で担持され、また触媒成分 (i) 中の遷移金属原子 (M) に対する触媒成分 (ii) および (iii) 中のアルミニウム原子のモル比 (Al/M) は、 $5 \sim 200$ 、好ましくは $10 \sim 150$ 、より好ましくは $15 \sim 100$ の範囲であることが望ましい。

長鎖分岐を含むセグメント PO^1 は、前記のような触媒の存在下に、

上述したような炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンを単独重合または共重合させることにより製造することができる。本発明では、エチレンと、炭素原子数 3 ～ 20 の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを共重合することにより製造することが好ましい。

本発明において、オレフィンの重合は通常、気相でまたは液相、例えばスラリー状で行われる。スラリー重合においては、不活性炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。

炭化水素媒体として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。これら炭化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

スラリー重合法を実施する際には、重合温度は、通常 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲である。気相重合法を実施する際には、重合温度は、通常 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

スラリー重合法または気相重合法で実施する際には、触媒成分

(i) は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として、通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ グラム原子／リットル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ グラム原子／リットルの量で用いられることが望ましい。

また、(本) 重合に際して触媒成分 (ii) および (iii) と同様の
5 アルミニウムオキシ化合物またはアルミニウム化合物を別途添加してもよい。この際、アルミニウム化合物と遷移金属原子 (M) の原子比 (Al / M) は、 $5 \sim 300$ 、好ましくは $10 \sim 200$ 、より好ましくは $15 \sim 150$ の範囲である。

重合圧力は、通常常圧ないし $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $2 \sim$
10 $50 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の加圧条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。

さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

上記のようにして製造される長鎖分岐を含むポリオレフィンには、
15 上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-12) のセグメント $P O^1$ となるポリオレフィンと同様の方法で該セグメント末端に 13 族元素が付与される。

次に、上記片末端に 13 族元素が結合したポリオレフィンの存在
下に、連鎖重合反応、例えばラジカル重合反応、開環重合反応、イ
20 オン重合反応などの重合活性種を形成させてこれらの反応を行いオレフィン系ブロック共重合体を製造する。この反応により、末端に結合した 13 族元素とセグメント $P O^1$ との間に結合部 g^1 が形成され、またラジカル重合反応または開環重合反応により製造される重合体が、官能性セグメント (セグメント B^1) となる。なお結合部 g

¹ には、ラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの連鎖重合反応で形成された構造の一部が含まれる場合がある。

この重合反応は、例えば以下のようにして行われる。

(1) ポリオレフィンの片末端に結合された 1 3 族元素がホウ素である場合、ラジカル重合性モノマーの存在下に炭素－ホウ素結合部を分子状酸素で酸化することによってラジカルを発生させラジカル重合反応を行う。

具体的には、片末端にホウ素が結合したポリオレフィンをラジカル重合性モノマーの存在下に分子状酸素で酸化する。これによって末端のホウ素がパーオキシボラン (－O－O－B) に変換される。該パーオキシボランは、ラジカル重合性モノマーの存在下に攪拌されることで O－O 結合が開裂してラジカルを発生し、生成されたアルコキシラジカル (－O*) が開始剤となってラジカル重合性モノマーのラジカル重合が進行する。

ラジカル重合性モノマーとしては、メチルメタクリレート (MMA)、エチルメタクリレート (EMA)、ブチルメタクリレート、ビニルアクリレート (VA)、ブチルアクリレート (BA)、スチレン、アクリロニトリル、ビニルアセテートなどが挙げられる。これらのラジカル重合性モノマーは、単独で用いても 2 種以上組み合わせ用いてもよい。

ラジカル重合の停止は、メタノール中でポリマーを沈殿させることによって行うことができる。以上のようにして結合部 g^1 がエーテル結合またはエステル結合であり、セグメント B^1 がラジカル重合体であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-11) または (A-12) を製

造することができる。

(2) ポリオレフィンの片末端に結合された13族元素がアルミニウムである場合、炭素-アルミニウム結合部を分子状酸素で酸化することにより重合活性種を発生させ開環重合反応を行う。

5 具体的には、炭素-アルミニウム結合部を分子状酸素で酸化し、これによってセグメントP O¹末端のアルミニウムをアルミニウムオキサイド(-O-Al)に変換する。これによって得られたアルミニウムオキサイドを重合活性種として開環重合性モノマーを開環重合させる。

10 開環重合反応は、通常0～100℃の温度で30分間～12時間、好ましくは1時間～6時間行われる。開環重合反応の停止は、メタノール中でポリマーを沈殿させることによって行うことができる。以上のようにして結合部g¹がエーテル結合またはエステル結合であり、セグメントB¹が開環重合体であるオレフィン系ブロック共重合
15 体(A-11)または(A-12)を製造することができる。

(3) ポリオレフィンの片末端に結合された13族元素を、水酸基、アミノ基、アルデヒド基またはハロゲンに変換した後に、開環重合活性種を生成させて開環重合反応を行う。

20 開環重合活性種の生成は、例えば片末端にホウ素が結合されたポリオレフィンに、水酸化ナトリウム溶液と過酸化水素溶液とを加えて40℃～50℃で3～5時間反応させてホウ素を水酸基に変換し、これにブチルリチウムを反応させた後にジエチルアルミニウムクロライドを反応させて、水酸基をアルミニウムオキサイドに変換することによって行うことができる。

このような方法で得られたアルミニウムオキサイドを重合活性種として上記開環重合性モノマーを開環重合させる。開環重合反応は、上記（２）の方法と同様にして行われる。また、アルミニウムオキサイドの代わりに他の金属アルコキサイドや金属ハロゲン化物や金属アミンをポリオレフィンの片末端に結合させて開環重合反応の重合活性種としてもよい。アルミニウムオキサイド以外の重合活性種は、ポリオレフィンの片末端に結合させた水酸基、アミノ基、アルデヒド基またはハロゲンを利用して生成させる。これらのなかでは、アルミニウムオキサイドを重合活性種として用いることが好ましい。

10 以上のようにして結合部 g^1 がエーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、セグメント B^1 が開環重合体であるオレフィン系ブロック共重合体（A-11）または（A-12）を製造することができる。

また結合部 g^1 がエーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、セグメント B^1 がイオン重合体であるオレフィン系ブロック共重合体（A-11）または（A-12）の製造は、イオン重合反応として、例えばアニオン重合反応を行う場合、上記末端に水酸基を有するポリオレフィンを、例えば末端にリチウム、カリウム、ナトリウム、リン含有基などを有するポリオレフィンに変換した後、アニオン重合可能なモノマーを重合することで得ることができる。末端にリチウムを有するポリオレフィンを用いて、R部が（メタ）アクリル酸エステルをアニオン重合して得られたセグメントであるオレフィン系ブロック共重合体（A-11）または（A-12）を製造する方法としては、後述のオレフィン系ブロック共重合体（A-8）の製造方法と同様の方法が挙げられる。

15

20

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-11）および（A-12）は、熱可塑性樹脂、充填材、核材、高分子に用いられる添加剤を任意の割合で配合することができ、また架橋、発泡等の2次変性をしてよい。

- 5 本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-11）および（A-12）は、上記熱可塑性樹脂に加えてさらに架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機充填剤、結晶核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤などを含んでいてもよい。

（成形体の製造方法）

- 本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-11）および（A-12）は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）などの製造方法と同様にカレンダー成形、押し出し成形、射出成形、ブロー成形、
15 プレス成形、スタンピング成形などにより各種成形体を製造することができる。

（用途）

- 本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-11）および（A-12）は種々の用途に使用でき、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）と同様の用途、例えばフィルムおよびシート、積層体、
20 改質材、粘度調節剤、成形性改良剤、建材・土木用材料、自動車内外装材およびガソリントank、電気・電子部品、水性エマルジョン、塗料ベース、医療・衛生用材料、雑貨類、環境崩壊性樹脂、フィラー改質剤、相溶化剤、マイクロカプセル、PTP包装、ケミカルバ

ルブ、ドラッグデリバリーシステムなどに使用できる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-13)

次にオレフィン系ブロック共重合体 (A-13) について説明する。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-13) のセグメント P O¹ は、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるポリオレフィンセグメントであり、具体的には炭素原子数が 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれるオレフィンの単独重合体または共重合体である。このポリオレフィンセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであってもよい。

炭素原子数が 2 ~ 20 のオレフィンとしては、例えば上記と同様の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ポリエンなどが挙げられる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-13) のセグメント P O¹ は、重量平均分子量が 2,000 未満であることが好ましく、500 ~ 1800 の範囲にあることが好ましい。

またセグメント P O¹ は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた分子量分布 (Mw/Mn) が 2.5 以下、好ましくは 2.3 以下であることが望ましい。

セグメント P O¹ は、示差走査熱量計 (DSC) によって測定したガラス転移温度 (T_g) が、通常 150℃ 以下、好ましくは -100 ~ 100℃、より好ましくは -80 ~ 40℃ の範囲にあることが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-13) のセグメント P O¹ として

は、炭素原子数 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状 α -オレフィンから選
ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンを重合または共重合して得ら
れたセグメントが好ましく、具体的にはエチレン単独重合体、エチ
レン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン
5 単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン
系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブ
テン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-
ペンテン系重合体などが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-13) の結合部 g^1 は、エーテル
10 結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましく、これ
らのうちエーテル結合であることが特に好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-13) のセグメント B^1 は連鎖重
合反応で得られる官能性セグメントであることが好ましく、不飽和
炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し
15 単位を含む官能性セグメントであることがより好ましい。さらに好
ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で
得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合
反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

この官能性セグメントは少なくとも 1 種の連鎖重合性モノマーを
20 連鎖重合する、例えば少なくとも 1 種のラジカル重合性モノマーを
ラジカル重合するか、少なくとも 1 種の環状モノマーを開環重合す
か、または少なくとも 1 種のイオン重合性モノマーをイオン重合す
ることによって得ることができる。

ラジカル重合性モノマー、環状モノマーおよびイオン重合性モノ

マーとしては、上記と同様のものが挙げられる。

ラジカル重合性モノマーの中では、芳香族ビニル誘導体、(メタ)アクリル酸誘導体、無水マレイン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、9-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、イソブチルビニルエーテル、イソブテンなどが好ましい。
5 さらに、スチレン、無水マレイン酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、酢酸ビニル、ビニルアクリレート、ブチルアクリレート、アクリロニトリル、塩化ビニルが好ましい。

10 環状モノマーの中では、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクタム、エチレンオキシドが好ましい。

このセグメントB¹は、重量平均分子量が500以上であることが好ましく、500～1,000,000の範囲にあることがより好ましく、500～100,000の範囲にあることがさらに好ましく、5
15 00～50,000の範囲にあることが特に好ましい。

セグメントB¹は、オレフィン系ブロック共重合体(A-13)に対して、通常20～99.99重量%、好ましくは20～99重量%、より好ましくは20～95重量%、特に好ましくは20～90重量%での量で含まれることが望ましい。

20 本発明のオレフィン系ブロック共重合体(A-13)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238、230℃、荷重2.16 kg)は、通常0.01～5000 g/10分、好ましくは0.05～1000 g/10分、さらに好ましくは0.1～500 g/10分であることが望ましい。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-13）として具体的には、例えば以下のようなものがある。

セグメント P O¹ が分子量 500 以上 2,000 未満のアイソタクティックポリプロピレンセグメントであり、セグメント B¹ が分子量
5 500 ~ 10,000 のポリカプロラクタムセグメントであるブロック共重合体。このようなブロック共重合体はポリプロピレンとナイロン樹脂の相溶化剤として好適である。

セグメント P O¹ が分子量 500 以上 2,000 未満、エチレン含有量が 10 ~ 90 モル%のエチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとのランダム共重合体セグメントであり、セグメント B¹ が分子量 500 ~ 10,000 のポリカプロラクタムセグメントであるブロック共重合体。このようなブロック共重合体はナイロン樹脂の耐衝撃性改良材、またはナイロン樹脂と軟質ポリオレフィンとの相溶化剤として好適である。

15 セグメント P O¹ が、分子量 500 以上 2,000 未満、エチレン含有量が 10 ~ 90 モル%のエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメントであり、セグメント B¹ が分子量 500 ~ 50,000 のポリスチレンセグメントであるブロック共重合体。このようなブロック共重合体はポリスチレンの透明性を低下させない耐衝撃性改
20 良剤やポリスチレンと軟質ポリオレフィンとの相溶化剤として好適である。

セグメント P O¹ が、分子量 500 以上 2,000 未満、エチレン含有量が 10 ~ 90 モル%のエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメントであり、セグメント B¹ が分子量 500 ~ 10,000

のポリメチルメタクリレートセグメントであるブロック共重合体。
このようなポリメチルメタクリレートの透明性を低下させない耐衝
撃性改良剤やポリメチルメタクリレートと軟質ポリオレフィンとの
相溶化剤として好適である。

- 5 セグメント P O¹ が、分子量 500 以上 2,000 未満、エチレン
含有量が 90 ~ 100 モル% のポリエチレンセグメント、セグメン
ト B¹ が分子量 500 ~ 10,000 のポリエチレンオキサイドセグ
メントであるブロック共重合体。このようなブロック共重合体は、
線状低密度ポリエチレン (LLDPE) フィルムの長期防曇剤や高
10 密度ポリエチレン (HDPE) の長期帯電防止剤として好ましい。

(製造方法)

- 本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-13) は、例えば
上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) または (A-12) の製造
方法と同様の方法、好ましくはオレフィン系ブロック共重合体 (A-1
15 1) の製造方法と同様の方法で、まず末端に 13 族元素が結合した、
重量平均分子量が 2,000 未満、好ましくは 500 ~ 1,800 のポリ
オレフィンを製造し、次いで該ポリオレフィンの存在下に、連鎖重
合反応例えばラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応な
どの重合活性種を形成させてこれらの反応を行い、重量平均分子量
20 が通常 500 以上のセグメント B¹ を合成することにより製造するこ
とができる。

連鎖重合反応例えばラジカル重合反応、開環重合反応またはイオ
ン重合反応では、末端に連鎖重合反応の重合活性種、例えば酸素-
13 族元素結合を含む基が結合したオレフィン系ブロック共重合体

が得られる。このオレフィン系ブロック共重合体は、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス中で取り扱う限りは、ラジカル重合反応の重合活性種、開環重合反応の重合活性種、イオン重合反応の重合活性種などの連鎖重合反応の重合活性種、例えば酸素-13族
5 元素結合を含む基を末端に有するポリマー構造を維持できる。

(用途)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体(A-13)は、分子量が小さいと合成樹脂中を容易に移動しやすく、ポリオレフィンと極性ポリマーのアロイにおける界面の安定化効果に優れ、ポリオレフ
10 インと極性ポリマーのポリマーアロイ用相溶化剤として用いることができる。

オレフィン系ブロック共重合体(A-13)は、セグメントPO¹のガラス転移温度が低い場合には、極性ポリマーにブレンドしたときに、セグメントPO¹の分子量が小さいため、形成するドメインが微細に
15 なり、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニルなどの透明な極性高分子の透明性を阻害しない衝撃改良材に用いることができる。

また、セグメントPO¹と、親水性基、樹脂安定化性基などの官能性セグメントとを有するオレフィン系ブロック共重合体は、ポリオ
20 レフィンとのなじみ性が良好な機能性添加剤として用いることができる。例えば長期防曇剤、長期帯電防止剤、長期耐熱安定剤、長期耐候安定剤などの樹脂用添加剤用途に用いることができる。

さらにオレフィン系ブロック共重合体は、低分子ポリオレフィン特有のシャープな融点と極性とを持ち合わせているので、様々な種

類の被着体への印刷用のトナーバインダー用途に用いることができる。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-13）は、上記以外にも従来高級脂肪酸エステルなどが用いられている界面活性剤用途、低分子量ポリオレフィンや変性低分子量ポリオレフィンが用いられているワックス用途などにも好適に用いることができる。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-13）は、セグメント P O¹ の分子量が 2,000 未満であるため、ポリオレフィンおよび極性ポリマーのどちらも親和性が優れている。

10 オレフィン系ブロック共重合体（A-14）

次にオレフィン系ブロック共重合体（A-14）について説明する。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-14）のセグメント P O¹ は、炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるポリオレフィンセグメントであり、具体的には炭素原子数が 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれるオレフィンの単独重合体または共重合体である。このポリオレフィンセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであってもよい。

炭素原子数が 2 ～ 20 のオレフィンとしては、例えば上記と同様の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ポリエンなどが挙げられる。

このセグメント P O¹ は、重量平均分子量が 2,000 以上であることが好ましく、2,000 ～ 1,000,000 の範囲にあることがより好ましく、10,000 ～ 800,000 の範囲にあることがさらに好ま

しく、50,000～500,000の範囲にあること特に好ましい。

またセグメント PO^1 は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた分子量分布 (M_w/M_n) が2.5以下であることが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-14) のセグメント PO^1 として
5 は、炭素原子数2～20の直鎖状または分岐状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンを重合または共重合して得られたセグメントが好ましく、具体的にはエチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン
10 系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-14) の結合部 g^1 は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましく、これ
15 らのうちエーテル結合であることが特に好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-14) のセグメント B^1 は連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましい。より好ましくはラジカル重合
20 反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、さらに好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

この官能性セグメントは、少なくとも1種の連鎖重合性モノマー0を連鎖重合する、例えば少なくとも1種のラジカル重合性モノマ

ーをラジカル重合するか、少なくとも1種の環状モノマーを開環重合するかまたは少なくとも1種のイオン重合性モノマーをイオン重合することによって得ることができる。

ラジカル重合性モノマー、環状モノマーおよびイオン重合性モノマーとしては、上記と同様のものが挙げられる。

ラジカル重合性モノマーの中では、芳香族ビニル誘導体、(メタ)アクリル酸誘導体、無水マレイン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、9-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、イソブチルビニルエーテル、イソブテンなどが好ましい。さらには、スチレン、無水マレイン酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、酢酸ビニル、ビニルアクリレート、ブチルアクリレート、アクリロニトリル、塩化ビニルが好ましい。

環状モノマーの中では、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクタム、エチレンオキシドが好ましい。

このオレフィン系ブロック共重合体(A-14)のセグメントB¹は、重量平均分子量が通常500未満、好ましくは50以上500未満、より好ましくは50~450、特に好ましくは100~400であることが望ましい。

セグメントB¹は、オレフィン系ブロック共重合体(A-14)に対して、通常0.0001~50重量%、好ましくは0.005~20重量%、より好ましくは0.01~15重量%、特に好ましくは0.05~10重量%での量で含まれることが望ましい。

本発明のオレフィン系ブロック共重合体(A-14)のメルトフロー

レート（MFR；ASTM D 1238、230℃、荷重2.16 kg）は、通常0.01～200 g/10分、好ましくは0.05～100 g/10分、さらに好ましくは0.05～80 g/10分であることが望ましい。

- 5 本発明のオレフィン系ブロック共重合体（A-14）は、極性物質に対して良好な接着性を示し表面親水性を示す点で、セグメントP O¹がエチレン単独重合体、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体（炭素原子数3～20の α -オレフィン含量：10モル％未満）、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体（エチレン含量：10モル％未満）、プロピレンと炭素原子数4～20の α -オレフィンとのランダム共重合体（炭素原子数4～20の α -オレフィン含量：10モル％未満）、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体（エチレン含量：10～90モル％、炭素原子数3～20の α -オレフィン含量：90～10モル％）、プロピレンと炭素原子数4以上の α -オレフィンとのランダム共重合体（プロピレン含量：10～90モル％または炭素原子数4～20の α -オレフィン含量90～10モル％）であり、

20 セグメントB¹がポリメチルメタクリレートなどの（メタ）アクリル酸もしくはその誘導体の単独重合体または（メタ）アクリル酸およびその誘導体から選ばれる2種以上のモノマーの共重合体、またはポリカプロラクトンなどのポリ環状エステルであることが好ましい。

好ましいオレフィン系ブロック共重合体（A-14）の例として、より具体的には以下の例が挙げられる。

セグメント P O¹ がポリプロピレン (M_w : 1,000 ~ 100 万) であり、結合部 g¹ がエーテル結合であり、セグメント B¹ がポリ (2-ヒドロキシエチルメタクリレート) (M_w : 130 ~ 450) であるブロック共重合体。

- 5 セグメント P O¹ がポリプロピレン (M_w : 1,000 ~ 100 万) であり、結合部 g¹ がエーテル結合であり、セグメント B¹ がスチレン・無水マレイン酸共重合体 (M_w : 200 ~ 450) であるブロック共重合体。

- 10 セグメント P O¹ がポリプロピレン (M_w : 1,000 ~ 100 万) であり、結合部 g¹ がエーテル結合であり、セグメント B¹ がポリエチレングリコール (M_w : 45 ~ 450) であるブロック共重合体。

- 15 セグメント P O¹ がエチレン・ヘキセン共重合体 (ヘキセン含量 : 0.1 ~ 30 モル%、M_w : 1,000 ~ 100 万) であり、結合部 g¹ がエーテル結合であり、セグメント B¹ がポリカプロラクトン (M_w : 100 ~ 450) であるブロック共重合体。

セグメント P O¹ がエチレン・ブテン共重合体 (ブテン含量 : 0.1 ~ 30 モル%、M_w : 1,000 ~ 100 万) であり、結合部 g¹ がエーテル結合であり、セグメント B¹ がポリカプロラクトン (M_w : 100 ~ 450) であるブロック共重合体。

- 20 セグメント P O¹ がエチレン・オクテン共重合体 (オクテン含量 : 0.1 ~ 30 モル%、M_w : 1,000 ~ 100 万) であり、結合部 g¹ がエーテル結合であり、セグメント B¹ がポリメチルメタクリレート (M_w : 100 ~ 450) であるブロック共重合体。

セグメント P O¹ がエチレン・オクテン共重合体 (オクテン含量 :

0.1～30モル%、 M_w ：1,000～100万）であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリカプロラクトン（ M_w ：100～450）であるブロック共重合体。

セグメント PO^1 がエチレン・ヘキセン共重合体（ヘキセン含量：
5 0.1～30モル%、 M_w ：1,000～100万）であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がスチレン・無水マレイン酸共重合体（ M_w ：200～450）であるブロック共重合体。

（製造方法）

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-14）は、例えば
10 上記オレフィン系ブロック共重合体（A-11）または（A-12）の製造方法と同様の方法、好ましくはオレフィン系ブロック共重合体（A-11）の製造方法と同様の方法で、まず末端に13族元素が結合した重量平均分子量が2,000以上、好ましくは2,000～1,000,000のポリオレフィンを製造し、次いで該ポリオレフィンの存在下
15 に、連鎖重合反応、例えばラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの重合活性種を形成させてこれらの反応を行い、重量平均分子量が通常500未満、好ましくは50以上500未満のセグメント B^1 を合成することにより製造することができる。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-14）は、熱可塑
20 性樹脂、充填材、核材、高分子に用いられる添加剤を任意の割合で配合することができ、また架橋、発泡等の2次変性をしてよい。

熱可塑性樹脂としては、上記熱可塑性樹脂（C）と同様のものが挙げられる。

上記のような熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、また2種以

上組み合わせて用いてもよい。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-14）は、上記熱可塑性樹脂に加えてさらに架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与
5 剤、無機充填剤、有機充填剤、結晶核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤などを含んでいてもよい。

架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機
10 充填剤、結晶核剤としては上記と同様のものが挙げられる。

（成形体の製造方法）

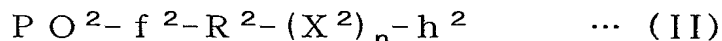
本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-14）は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）などの製造方法と同様にカレンダー成形、押し出し成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、ス
15 タンピング成形などにより各種成形体を製造することができる。

（用途）

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-14）は種々の用途に使用でき、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）と同様の用途、例えばフィルムおよびシート、積層体、改質材、粘度
20 調節剤、成形性改良剤、建材・土木用材料、自動車内外装材およびガソリントank、電気・電子部品、水性エマルジョン、塗料ベース、医療・衛生用材料、雑貨類、フィラー改質剤、相溶化剤、マイクロカプセル、PTP包装、ケミカルバルブ、ドラッグデリバリーシステムなどに使用できる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-2)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) は、下記一般式 (II) で表される。



- 5 一般式 (II) 中、 $P O^2$ は炭素原子数が 2 ～ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるポリオレフィンセグメントであり、具体的には炭素原子数が 2 ～ 20 のオレフィンから選ばれるオレフィンの単独重合体またはランダム共重合体である。このポリオレフィンセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリ
10 リオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであってもよい。

炭素原子数が 2 ～ 20 のオレフィンとしては、例えば上記と同様の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ポリエンなどが挙げられる。

- 15 このセグメント $P O^2$ の重量平均分子量は特に限定されないが、通常 200 ～ 1,000,000 の範囲、好ましくは 5,000 ～ 500,000 の範囲、より好ましくは 10,000 ～ 50,000 の範囲にある。

- またセグメント $P O^2$ は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下、好ましくは 2.3 以下
20 であることが望ましい。

セグメント $P O^2$ としては、炭素原子数 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンを重合または共重合して得られたセグメントが好ましく、具体的にはエチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体な

5 どのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレンランダム共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

上記一般式（II）中、 f^2 はエーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテル結合であることが好ましい。この結合部 f^2 は上記ポリオレフィンセグメントと下記官能性セグメントとを化学的に結合している。

10 なお結合部 f^2 には下記ラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの連鎖重合反応で形成された構造の一部が含まれる場合がある。

15 上記一般式（II）中、 R^2 は連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましい。より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、さらに好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

20 このセグメント R^2 は、少なくとも1種の連鎖重合性モノマーを連鎖重合することによって得ることができ、例えば少なくとも1種のラジカル重合性モノマーをラジカル重合するか、少なくとも1種の環状モノマーを開環重合するかまたは少なくとも1種のイオン重合性モノマーをイオン重合することによって得ることができる。

ラジカル重合に用いられるラジカル重合性モノマーとしては、上記と同様のものが挙げられる。

これらのラジカル重合性モノマーの中でも、芳香族ビニル誘導体、(メタ)アクリル酸誘導体、無水マレイン酸、酢酸ビニル、アクリロ
5 ニトリル、9-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメ
チルアクリルアミド、イソブチルビニルエーテル、イソブテンなど
が好ましい。さらには、スチレン、無水マレイン酸、メチルメタク
リレート、エチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、酢
酸ビニル、ビニルアクリレート、ブチルアクリレート、アクリロニ
10 トリル、塩化ビニルが好ましい。

開環重合に用いられる環状モノマーとしては、上記と同様のものが挙げられる。

これらの中でも ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクタム、エチレン
オキシドが好ましい。

15 イオン重合性モノマーとしては、上記と同様のものが挙げられる。

セグメント R^2 としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリ
レート、ビニルアクリレート、ブチルアクリレート、スチレン、ア
クリロニトリルなどのラジカル重合性モノマーのラジカル重合によ
り得られたセグメント；ラクトン、ラクタム、2-オキサゾリン、環
20 状エーテルなどの環状モノマーの開環重合により得られたセグメン
トなどが好ましい。

このセグメント R^2 の重量平均分子量は特に限定されないが、通常
100～1,000,000、好ましくは200～500,000、より
好ましくは300～490の範囲にある。

セグメント R^2 は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) に対して、通常 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%の量で含まれることが望ましい。

上記一般式 (II) 中 X^2 は、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示す。

上記一般式 (II) 中 h^2 は、アミノ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、アルデヒド基、水酸基、カルボキシル基、酸無水基、シラノール基、スルホン酸基およびエポキシ基から選ばれる極性基を示す。

n は 0 または 1 を示す。

本発明では、 n が 0 であるときには、 h^2 がアミノ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、アルデヒド基またはカルボキシル基、好ましくはハロゲン原子、イソシアネート基またはアルデヒド基であることが望ましい。

上記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、230 °C、荷重 2.16 kg) は、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 100 g/10 分、さらに好ましくは 0.05 ~ 80 g/10 分の範囲にあることが望ましい。

上記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) としては、例えば以下のようなものがある。

上記一般式 (II) で表され、 n が 0 であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) の例としては、

セグメント PO^2 がエチレン・ブテン共重合体（ブテン含量：30モル%）であり、結合部 f^2 がエーテル結合であり、セグメント R^2 がメチルメタクリレート重合体であり、極性基 h^2 が水酸基であるブロック共重合体、

- 5 セグメント PO^2 がエチレン・プロピレン・DMDT共重合体（プロピレン含量：28モル%、DMDT含量：3モル%）であり、結合部 f^2 がエーテル結合であり、セグメント R^2 がスチレン重合体であり、極性基 h^2 がカルボキシル基であるブロック共重合体、

- 10 セグメント PO^2 がポリプロピレン単独重合体であり、結合部 f^2 がエーテル結合であり、セグメント R^2 がヒドロキシエチルアクリレート単独重合体セグメント、極性基 h^2 がアミノ基であるブロック共重合体などが挙げられる。

上記一般式（II）で表され、 n が1であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2）の例としては、

- 15 セグメント PO^2 がエチレン・ブテンランダム共重合体（ブテン含量：10モル%）であり、結合部 f^2 がエーテル結合であり、セグメント R^2 がエチレングリコール重合体であり、結合部 X^2 がエーテル結合であり、極性基 h^2 がアミノ基であるブロック共重合体、

- 20 セグメント PO^2 がエチレン・ノルボルネンランダム共重合体（ノルボルネン含量：8.5モル%）であり、結合部 f^2 がエーテル結合であり、セグメント R^2 がメチルメタクリレート重合体であり、結合部 X^2 がエーテル結合であり、極性基 h^2 がイソシアネート基であるブロック共重合体、

セグメント PO^2 がエチレン単独重合体であり、結合部 f^2 がアミ

ド結合であり、セグメント R^2 が ε -カプロラクタム開環重合体であり、結合部 X^2 がアミド結合であり、極性基 h^2 がイソシアネート基であるブロック共重合体などが挙げられる。

これらの共重合体はポリオレフィンの疎水性と官能基の反応性を併せ持つという特徴を有する。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) は、セグメント R^2 が 500 未満であることも好ましく、このようなオレフィン系ブロック共重合体は防曇性フィルム、塗料用途、樹脂用接着剤、金属コーティング用途などに好ましく用いられる。

セグメント R^2 が 500 未満であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) の例としては、

セグメント $P O^2$ がエチレン・ブテンランダム共重合体 (ブテン含量: 5 モル%) であり、結合部 f^2 がエーテル結合であり、セグメント R^2 がエチレングリコール重合体であり、 n が 0 であり、極性基 h^2 が水酸基であるブロック共重合体、

セグメント $P O^2$ がエチレン・オクテンランダム共重合体 (オクテン含量: 10 モル%) であり、結合部 f^2 がエーテル結合であり、セグメント R^2 がポリメチルメタクリレートセグメントであり、 n が 1 であり、結合部 X^2 がエーテル結合であり、極性基 h^2 がスルホン酸基であるブロック共重合体などが挙げられる。

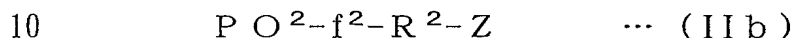
これらのオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) はポリオレフィンへの相溶性と官能基の反応性、親水性を併せ持つという特徴を有する。

このような上記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共

重合体 (A-2) は、以下のようにして製造することができる。

まず上記一般式 (II) で表され、 n が 0 であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) の製造方法について説明する。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) は、例えば下記一般式 (I
5 Ib) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2b) の末端の連鎖重合活性種 ($-Z$) を、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基に置換することにより製造することができる。なお、ハロゲン原子を含む官能基には、ハロゲン原子そのものも含まれる。



(式中、 $P O^2$ 、 f^2 および R^2 は、上記一般式 (II) 中の $P O^2$ 、 f^2 および R^2 とそれぞれ同義であり、 Z は連鎖重合活性種を示す。)

上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2b) は、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-11) または (A-12) の製造方法と同様の方法、好ましくはオレフィン系ブロック共重合体 (A-11) の製造方法と同様の方法で、まず末端に 1 3 族元素が結合した、重量平均分子量が 2 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 のポリオレフィンを製造し、次いで該ポリオレフィンの存在下に、連鎖重合反応、例えばラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応の重合活性種を形成
15
20
させこれらの反応を行うことにより、重量平均分子量が 1 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 のセグメント R^2 を合成することにより製造することができる。

このようにして得られたオレフィン系ブロック共重合体 (A-2b) は、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス中で取り扱う限り

は、例えば酸素－13族元素結合を含む基などの連鎖重合活性種を末端に有するポリマー構造を維持できる。

またオレフィン系ブロック共重合体（A-2b）は、例えば後述するオレフィン系ブロック共重合体（A-8）の製造方法と同様にしてアニオン重合反応を行うことによって製造することができ、この方法により末端がリチウムまたはリン含有基であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2b）が得られる。

オレフィン系ブロック共重合体（A-2a）のうち結合部 h^2 が水酸基である共重合体は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-2b）を加水分解または加アルコール分解して製造される。

加水分解または加アルコール分解は、例えば少量の塩酸を含む過剰量の水またはアルコールに上記オレフィン系ブロック共重合体（A-2b）を投入し、5分間以上攪拌することにより行われる。

結合部 h^2 が水酸基以外の基、すなわち結合部 h^2 が、アミノ基、ハロゲン、イソシアネート基、アルデヒト基、カルボキシ基、酸無水基、シラノール基、スルホン酸基またはエポキシ基であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2a）は、上記のようにして得られる結合部 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2a）の水酸基に、該水酸基と反応し得る官能基含有化合物を反応させて、他の基に変換することによって製造することができる。

結合部 h^2 が水酸基以外の基であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2a）を製造する場合、結合部 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2a）の水酸基を変換することによって得られる官能基にさらに該官能基と反応し得る官能基含有化合物を反応させ

て、他の基に変換してもよい。具体的には、水酸基をハロゲンに変換した後、ハロゲンをアミノ基に変換する例や、水酸基をハロゲンに変換した後にアミノ基に変換して得たポリマーのhをさらにイソシアネート基に変換する例が好ましい例として挙げられる。

5 これらの変換反応は、オレフィン系ブロック共重合体（A-2a）が溶融した状態または、少なくとも一部のオレフィン系ブロック共重合体（A-2a）が有機溶媒に溶解した状態で行うことが好ましく、オレフィン系ブロック共重合体（A-2a）が完全に有機溶媒に溶解した状態で行うことがより好ましい。

10 変換反応に用いられる有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；塩化メチレン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン含有炭化水素；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどのヘテロ原子含有炭化水素などが挙げられる。

15 次に、結合部 h^2 がハロゲン、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2a）の具体的な製造例を示す。

（結合部 h^2 がハロゲンの場合）

20 結合部 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2a）に、水酸基の1～10倍モルのチオニルクロライドを加えて、0～100℃で、5分間～24時間反応させる。なお、チオニルクロライドの代わりにチオニルブロマイドを用いることもできる。

（結合部 h^2 がアルデヒド基の場合）

結合部 h^2 が水酸基（第1アルコールの形で有する）であるオレフ

イン系ブロック共重合体 (A-2a) に、水酸基の 1 ～ 5 倍モルの塩化クロム酸ピリジニウムを加えて、 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で、 $0.5 \sim 24$ 時間反応させる。

(結合部 h^2 がカルボキシル基の場合)

- 5 結合部 h^2 が水酸基 (第 1 アルコールの形で有する) であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、水酸基の 1 ～ 10 倍モルの過マンガン酸カリウムを加え、 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で、 $0.5 \sim 24$ 時間反応させる。

(結合部 h^2 がアミノ基の場合)

- 10 結合部 h^2 がハロゲンであるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、ハロゲンの 1 ～ 10 倍モルのソディウムアジドを加え、 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で $0.5 \sim 24$ 時間反応させる。得られた反応物に、ハロゲン (上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) 中のハロゲン) の 1 ～ 10 倍モルのトリフェニルフォスフィンを加え、 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で、 $0.5 \sim 24$ 時間反応させる。

(結合部 h^2 がイソシアネート基の場合)

- 結合部 h^2 がアミノ基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、アミノ基の 2 ～ 20 倍モルの塩酸を加え、 30°C 未満の温度、好ましくは $-20 \sim 20^{\circ}\text{C}$ で $0.5 \sim 12$ 時間反応させた後、アセトンを加えて沈殿させる。得られた沈殿を懸濁状態で $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ に加熱しながら、ホスゲンを流通させて、 $8 \sim 48$ 時間反応させる。

以上のようにしてオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) を製造することができる。

上記一般式 (II) において n が 1 であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2c) は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) と、分子内に結合部 h^2 と反応し得る官能基を 2 つ以上有する化合物とを反応させることによって製造することができる。分子内に結合部 h^2 と反応し得る官能基を 2 つ以上有する化合物の官能基は、全て同一でも異なる官能基を組み合わせたものでもどちらでもよく、これらの官能基は独立した基として存在していても酸無水物のように縮合して存在していてもよい。

以下に上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) と、分子内に 2 つ以上の官能基を有する化合物との反応によって、オレフィン系ブロック共重合体 (A-2c) を製造する例を挙げる。

(結合部 h^2 がアミノ基の場合)

結合部 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、水酸基の 1 ～ 50 倍モルのエタノールアミンと触媒量の硫酸を加え、40 ～ 200℃ で 1 ～ 24 時間反応させる。

(結合部 h^2 がハロゲンの場合)

結合部 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、水酸基の 1 ～ 100 倍モルの 1,3-ジブロモプロパンを加え、ピリジンに代表される塩基性有機溶媒の存在下に -20 ～ 100℃ で、5 ～ 24 時間反応させる。

(結合部 h^2 がイソシアネート基の場合)

結合部 h^2 がアミノ基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、アミノ基の 2 ～ 20 倍モルの塩酸を加え、30℃ 未満の温度、好ましくは -20 ～ 20℃ で 0.5 ～ 12 時間反応させた後、アセト

ンを加えて沈殿させる。得られた沈殿を懸濁状態で150～250℃に加熱しながら、ホスゲンを流通させて、8～48時間反応させる。

(結合部 h^2 がアルデヒト基の場合)

- 5 結合部 h^2 が水酸基 (第1アルコールの形で有する) であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、水酸基の1～5倍モルの塩化クロム酸ピリジニウムを加えて、-20～100℃で、0.5～24時間反応させる。

(結合部 h^2 が水酸基の場合)

- 10 結合部 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、水酸基の1～10倍モルのエチレングリコールと触媒量の硫酸を加え、40～150℃で1～10時間反応させる。

(結合部 h^2 がカルボキシル基の場合)

- 15 結合部 h^2 が水酸基 (第1アルコールの形で有する) であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、水酸基の1～10倍モルの無水マレイン酸を加え、20～150℃で、0.5～10時間反応させる。

(結合部 h^2 が酸無水基の場合)

- 20 結合部 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、水酸基の1～10倍モルの meso-butane-1, 2, 3, 4-tetracarboxylic dianhydride を加え、20～150℃で、0.5～10時間反応させる。

(結合部 h^2 がシラノール基の場合)

- 結合部 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) に、水酸基の1～10倍モルのジ-tert-ブチルシリルジクロライド

と触媒量の AgNO_3 を加え、 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ で、 $10 \sim 24$ 時間反応させる。

(結合部 h^2 がスルホン酸基の場合)

結合部 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a)
5 に、水酸基の $1 \sim 10$ 倍モルの硫酸を加え、 $40 \sim 200^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 12$ 時間反応させる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-21)

次にオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) について説明する。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) は、上記オ
10 レフィン系ブロック共重合体 (A-2) のうち、セグメント PO^2 の重量平均分子量が $2,000$ 未満、好ましくは $500 \sim 1,800$ の範囲にあり、セグメント R^2 の重量平均分子量が 500 以上、好ましくは $500 \sim 1,000,000$ 、より好ましくは $500 \sim 100,000$ 、さらに好ましくは $500 \sim 50,000$ の範囲にある共重合体である。
15 オレフィン系ブロック共重合体 (A-21) のセグメント PO^2 は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた分子量分布 (Mw/Mn) が 2.5 以下、好ましくは 2.3 以下であることが望ましい。

またオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) のセグメント PO^2 は、示差走査熱量計 (DSC) によって測定したガラス転移温度 (T_g) が、通常 150°C 以下、好ましくは $-100 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より
20 好ましくは $-80 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲にあることが好ましい。

セグメント PO^2 としては、炭素原子数 $2 \sim 20$ の直鎖状または分岐状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンを重合または共重合して得られたセグメントが好ましく、具体的には

エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単
5 重合体などの4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

セグメントR²は、オレフィン系ブロック共重合体（A-21）に対して、通常20～99.99重量%、好ましくは20～99重量%、より好ましくは20～95重量%、特に好ましくは20～90重量%での量で含まれることが望ましい。

10 本発明のオレフィン系ブロック共重合体（A-21）のメルトフローレート（MFR；ASTM D 1238、230℃、荷重2.16 kg）は、通常0.01～5000 g/10分、好ましくは0.05～1000 g/10分、さらに好ましくは0.1～500 g/10分であることが望ましい。

15 本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-21）として具体的には、例えば以下のようなものがある。

セグメントPO²が分子量500以上2,000未満のアイソタクティックポリプロピレンセグメントであり、セグメントR²が分子量500～10,000のポリカプロラクタムセグメントであるブ
20 ック共重合体。このようなブロック共重合体はポリプロピレンとナイロン樹脂の相溶化剤として好適である。

セグメントPO²が分子量500以上2,000未満、エチレン含有量が10～90モル%のエチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体セグメントであり、セグメントR²が分

子量 500 ~ 10,000 のポリカプロラクタムセグメントであるブロック共重合体。このようなブロック共重合体はナイロン樹脂の耐衝撃性改良材、またはナイロン樹脂と軟質ポリオレフィンとの相溶化剤として好適である。

- 5 セグメント $P O^2$ が、分子量 500 以上 2,000 未満、エチレン含有量が 10 ~ 90 モル% のエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメントであり、セグメント R^2 が分子量 500 ~ 50,000 のポリスチレンセグメントであるブロック共重合体。このようなブロック共重合体はポリスチレンの透明性を低下させない耐衝撃性改良剤やポリスチレンと軟質ポリオレフィンとの相溶化剤として好適である。

- 15 セグメント $P O^2$ が、分子量 500 以上 2,000 未満、エチレン含有量が 10 ~ 90 モル% のエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメントであり、セグメント R^2 が分子量 500 ~ 10,000 のポリメチルメタクリレートセグメントであるブロック共重合体。このようなポリメチルメタクリレートの透明性を低下させない耐衝撃性改良剤やポリメチルメタクリレートと軟質ポリオレフィンとの相溶化剤として好適である。

- 20 セグメント $P O^2$ が、分子量 500 以上 2,000 未満、エチレン含有量が 90 ~ 100 モル% のポリエチレンセグメント、セグメント R^2 が分子量 500 ~ 10,000 のポリエチレンオキサイドセグメントであるブロック共重合体。このようなブロック共重合体は、LLDPE フィルムの長期防曇剤やHDPE の長期帯電防止剤として好ましい。

(製造方法)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と同様にして製造することができる。

5 (用途)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) は、セグメント R^2 中の官能基の一部や、末端の $-(X^2)_n-H^2$ に対して、低分子量化合物を結合させたり、またはオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) を合成中に低分子量化合物を結合させたりすることも可能
10 である。例えば 4-ヒドロキシ-2, 2', 6, 6'-テトラメチル-1-ピペリジンをメタクリル酸セグメントとエステル化反応させて、分子内にヒンダードアミン構造を持たせたオレフィンブロック共重合体にすることも可能である。さらには、ヒンダードフェノール構造やホスファイト構造、チオエーテル構造などの構造を含有させて耐熱・耐候
15 安定剤としての機能を付与することができる。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) は、分子量が小さいと合成樹脂中を容易に移動しやすく、ポリオレフィンと極性ポリマーのアロイにおける界面の安定化効果に優れ、ポリオレフィンと極性ポリマーのポリマーアロイ用相溶化剤として用いること
20 ができる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-21) は、ポリオレフィンセグメントのガラス転移温度が低い場合には、極性ポリマーにブレンドしたときに、ポリオレフィンセグメントの分子量が小さいため、形成するドメインが微細になり、ポリスチレン、ポリメチルメタクリ

レート、ポリ塩化ビニルなどの透明な極性高分子の透明性を阻害しない衝撃改良材に用いることができる。

また、親水性基、樹脂安定化性基などのセグメント R^2 を有するオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) は、ポリオレフィンとのなじみ性が良好な機能性添加剤として用いることができる。例えば長期防曇剤、長期帯電防止剤、長期耐熱安定剤、長期耐候安定剤などの樹脂用添加剤用途に用いることができる。

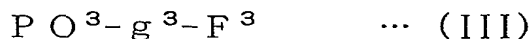
さらにオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) は、低分子ポリオレフィン特有のシャープな融点と極性とを持ち合わせているので、様々な種類の被着体への印刷用のトナーバインダー用途に用いることができる。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) は、上記以外にも従来高級脂肪酸エステルなどが用いられている界面活性剤用途、低分子量ポリオレフィンや変性低分子量ポリオレフィンが用いられているワックス用途などにも好適に用いることができる。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-21) は、セグメント PO^2 の分子量が 2,000 未満であるため、ポリオレフィンおよび極性ポリマーのどちらも親和性が優れている。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-3)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) は、下記一般式 (III) で表される。



上記一般式 (III) 中 PO^3 は、上記一般式 (II) 中の PO^2 と同義である。

セグメント PO^3 が炭素原子数 2 ～ 20 の直鎖状の α -オレフィンから導かれたセグメントであると、結晶化度、融点、耐衝撃強度、剛性が自由に調整可能である。

またセグメント PO^3 が炭素原子数 5 ～ 20 の分岐状オレフィンまたは環状オレフィンから導かれたセグメントであると、 T_g を調整することが可能である。

さらにセグメント PO^3 が共役ジエン、非共役ポリエンから導かれたセグメントであると、架橋等反応性に富んだ共重合体となる

また、セグメント PO^3 の分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下であると、低分子量物の生成が少なく、べたつき、低分子量体のブリードアウトがないため接着、塗装性等に優れた共重合体となる。

セグメント PO^3 は、炭素原子数 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンを重合または共重合して得られたセグメントであることが好ましく、具体的にはエチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレンランダム共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

セグメント PO^3 の重量平均分子量は特に限定されないが、通常 200 ～ 1,000,000、好ましくは 5,000 ～ 500,000、より好ましくは 10,000 ～ 50,000 の範囲である。

上記一般式 (III) 中 g^3 は、エステル結合、エーテル結合、アミ

ド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合であることが好ましく、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、イミド結合またはウレタン結合であることも好ましい。

なお結合部 g^3 は後述するような酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基を末端に有するポリオレフィンと、極性重合体との反応により形成され、前記ポリオレフィンまたは前記極性重合体の構造の一部が含まれる場合がある。

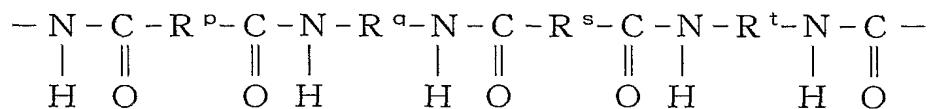
10 上記一般式 (III) 中 F^3 は、不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントであって、重縮合反応などの縮合反応、アニオン重合、カチオン重合などのイオン反応、重付加反応などの付加反応で得られる極性重合体から導かれるセグメントを示す。セグメント F^3 としては、両性電解質モノマーの縮合反応、イオン反応または付加
15 反応で得られるものがある。

セグメント F^3 は、該 F^3 中のモノマー単位の結合構造がモノマー単位の中心からみて対称であることが好ましい。

ここで、セグメント F^3 中のモノマー単位の結合構造がモノマー単位の中心からみて対称であるとは、モノマー単位の結合部位が4つ
20 以上連続したポリマー中の構造において、モノマー単位中の結合部位の形成に寄与した官能基部を除いた部位を中心として結合構造が対称になっていることを示す。

このようなモノマー単位の結合構造がモノマー単位の中心からみて対称である構造として具体的には、下記のような構造が挙げられ

る。



- 5 上記構造において、 R^p 、 R^q 、 R^s 、 R^t のいずれから結合構造のみを見ても左右対称となっているような構造を有している。なお対称性の対象となる構造は元素の結合順序のみであり、立体配座、対掌体等については対象としない。

- 10 このような結合を与えるモノマーの組み合わせの例としてはジオール類とジカルボン酸類等の二塩基酸、ジオール類とジイソシアネート類、ジアミン類とジカルボン酸類、ジアミン類とジアルデヒド類などが挙げられる。ここで結合構造の種類例としてはアミド結合、エステル結合、尿素結合、ウレタン結合、イミド結合などが挙げられる。

- 15 ジオール類として具体的には、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ドデカメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの脂肪族ジオール；シクロヘキサジメ
20 タノールなどの脂環族ジオール；1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルフォン、2,2-ビス(4-8-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノール類、ハイドロキノン、レゾルシンなどの芳

香族基を含むジオール類などが挙げられる。

ジカルボン酸類として具体的には、テレフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホンビス安息香酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-スルフィドビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、フマール酸、マレイン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が挙げられる。

ジアミン類として具体的には、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、*m*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-アミノベンジルアミン、*o*-アミノベンジルアミン、3-クロロ-1,2-フェニレンジアミン、4-クロロ-1,2-フェニレンジアミン、2,3-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,4-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノトルエン、2-メトキシ-1,4-フェニレンジアミン、4-メトキシ-1,2-フェニレンジアミン、4-メトキシ-1,3-フェニレンジアミン、ベンジジン、3,3'-ジクロロベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテ

ル、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニ
ルスルホキシド、3,4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4,4'-ジ
アミノジフェニルスルホキシド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、
3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスル
5 ホン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノ
ン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、
3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、
ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[4-(4-ア
ミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)
10 シ)フェニル]エタン、1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]
プロパン、1,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,
3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-
(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1-ビス[4-(4-アミノフ
ェノキシ)フェニル]ブタン、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェ
15 ニル]ブタン、1,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、
2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2,3-ビス[4-
(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)
フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロ
パン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパ
20 ン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-
3,5-ジメチルフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノ
キシ)-3,5-ジメチルフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェ
ノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス
(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベ

ンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (3-ア
ミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフ
ェニル、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4-
(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(4-アミノフェ
5 ノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェ
ニル] スルフォン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル エーテル、
ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 3-ビス [4-(4-
アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(3-アミノフ
ェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4-(3-アミノフェノキシ)
10 ベンゾイル] ベンゼン、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル]
ベンゼン、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ)-3, 3'-ジメチルビフェニ
ル、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフ
ェニル、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラクロロ
ビフェニル、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラブ
15 ロモビフェニル、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)-3-メトキシフェニ
ル] スルフェド、[4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] [4-(3-アミノフ
ェノキシ)-3, 5-ジメトキシフェニル] スルフィド、ビス [4-(3-アミノ
フェノキシ)-3, 5-ジメトキシフェニル] スルフィド、1, 1-ビス [4-(3-
アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 3-ビス [4-(3-アミノフェ
20 ノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェ
ニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル]-1, 1, 1,
3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェ
ニル] ケトン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、
ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフォン、1, 3-ビス (3-ア

ミノフェノキシ)ベンゼンなどが挙げられる。

ジイソシアナート類として具体的には、メチレンジイソシアナート、エチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ブレンジイソシアナート等の脂肪族ジイソシアナート；シクロヘキサン-1, 2-ジイソシアナート、p-フェニレンビス（イソプロピルイソシアナート）等の脂環族、芳香族ジイソシアナートなどが挙げられる。

両性電解質モノマーは、例えばヒドロキシ酸、アミノ酸などのように1つの化合物内に互いに反応可能な官能基が2種以上組み合わされているものであり、グルコール酸、ジグルコール酸、乳酸、3-ヒドロキシブチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシメチル安息香酸、m-ヒドロキシメチル安息香酸、p-(2-ヒドロキシエチル)安息香酸、m-(2-ヒドロキシエチル)安息香酸などが挙げられる。

このようなセグメントF³として具体的には、ポリアミド、ポリペプチド、ポリ尿素、ポリイミド、ポリイミダゾール、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカルボナート、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン・ジエン共重合体、ポリアクリレート、ポリエーテルなどから導かれるセグメントが挙げられる。

セグメントF³は、モノマー単位の結合構造がモノマー単位の中心からみて対称であり、不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含み、かつ縮合反応、イオン反応または付加反応で得られるポリマー、モノマー単位の脂環族もしくは芳香族を含むヘテロ原子を含み、かつ縮

合反応、イオン反応または付加反応で得られるポリマー、両性電解質モノマーの縮合反応、イオン反応または付加反応で得られるポリマーのいずれかから導かれるセグメントであることが好ましい。

このセグメント F^3 の重量平均分子量は特に限定されないが 100
5 ~ 1,000,000 の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 200 ~ 500,000、さらに好ましくは 300 ~ 300,000 の範囲にある。

セグメント F^3 は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-3) に対して、通常 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 0.01 ~ 99 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 90 重量%での量で含まれることが望ましい。

上記一般式 (III) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) のメルトフローレートは、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 100 g/10 分、さらに好ましくは 0.05 ~ 80
15 g/10 分であることが望ましい。

上記一般式 (III) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) としては、例えば以下のようなものがある。

このようなオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) の例としては、セグメント PO^3 がエチレン・ブテンランダム共重合体セグメント
20 (ブテン含量: 10 モル%) であり、結合部 g^3 がエステル結合であり、セグメント F^3 がテレフタル酸・エチレングリコール共重合体セグメントであるブロック共重合体、

セグメント PO^3 がプロピレン重合体セグメントであり、結合部 g^3 がエステル結合であり、セグメント F^3 がコハク酸・エチレングリ

コール共重合体セグメントであるブロック共重合体、

セグメント $P O^3$ がエチレン・プロピレン・DMDTランダム共重合体セグメント（プロピレン含量：28モル％、DMDT含量：3モル％）であり、結合部 g^3 がエステル結合であり、セグメント F^3 がナイロン66セグメントであるブロック共重合体などのモノマー単位の結合構造がモノマー単位の中心からみて対称であるブロック共重合体などが挙げられる。

これらの共重合体は、同一重合体中で疎水性ドメインおよび親水性ドメインを形成するという特徴を有する。

10 また、結合部 g^3 がエーテル結合、エステル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合であり、セグメント F^3 中のモノマー単位に脂環または芳香環を含むヘテロ原子を含むセグメントであることも好ましい。このような脂環または芳香環を含むセグメントとしては
15 上記の脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジオール、芳香族ジオール、脂環族ジアミン、芳香族ジアミン、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。

このようなオレフィン系ブロック共重合体（A-3）の例としては、

セグメント $P O^3$ がエチレン・ブテン共重合体セグメント（ブテン含量：10モル％）であり、結合部 g^3 がエステル結合であり、セグメント F^3 がヒドロキシ安息香酸重合体セグメントであるブロック共
20 重合体、

セグメント $P O^3$ がプロピレン重合体セグメントであり、結合部 g^3 がエステル結合であり、セグメント F^3 がヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸重合体セグメントであるブロック共重合体、

セグメント $P O^3$ がエチレン・オクテン共重合体セグメント（オクテン含量：1.0モル%）であり、結合部 g^3 がエーテル結合であり、セグメント F^3 が 5-ヒドロキシビシクロヘプタンカルボン酸重合体セグメントであるブロック共重合体などが挙げられる。

- 5 これらの共重合体は、同一の重合体中で疎水性ドメインおよび親水性ドメインを形成するという特徴を有する。

このような上記一般式（III）で表されるオレフィン系ブロック共重合体（A-3）は、例えば酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基を末端に有するポリオレフィンに、該官能
10 基と反応し得る官能基を末端、好ましくは片末端に有する極性重合体を反応させることによって製造することができる。なお、ハロゲン原子を含む官能基には、ハロゲン原子そのものも含まれる。

反応は前記ポリオレフィンおよび極性重合体が溶融した状態で行うか、または少なくとも一部のポリオレフィン、および／または、
15 少なくとも一部の極性重合体が有機溶媒に溶解した状態で行うことが好ましい。有機溶媒としては、上述したオレフィン系ブロック共重合体（A-2a）の製造に用いられる有機溶媒と同じものが使用される。

反応は、通常 20～300℃の温度、通常 0.1～10 MPa の圧力下で行われる。また反応に供されるオレフィン重合体と極性重合
20 体との重量比は、通常 1：100～100：1、好ましくは 1：10～10：1 の範囲である。

酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基を末端に有するポリオレフィンは、例えば末端に 13 族元素を有するポリオレフィンを、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハ

ロゲン原子を含む官能基に置換することにより製造することができる。

酸素原子を含む官能基としては、ハロゲン化カルボニル基、カルボキシル基、水酸基、酸無水基などが挙げられ、窒素原子を含む官能基としては、イソシアネート基、アミノ基などが挙げられ、ケイ素原子を含む官能基としてはシラノール基などが挙げられる。

末端に13族元素が結合したポリオレフィン、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体(A-11)または(A-12)の製造方法として例示した方法と同様の方法、好ましくはオレフィン系ブロック共重合体(A-11)の製造方法と同様の方法で製造することができる。

上記結合部 g^3 が尿素結合であるオレフィン系ブロック共重合体(A-3)は、例えば末端にイソシアネート基を有するポリオレフィンと、末端にアミノ基を有する極性重合体とを反応させるか、または末端にアミノ基を有するポリオレフィンと、末端にイソシアネート基を有する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端にイソシアネート基を有するポリオレフィン、上記極性基 h^2 がイソシアネート基であるオレフィン系ブロック共重合体(A-2a)の製造方法と同様にして製造することができ、末端にアミノ基を有するポリオレフィンは、上記極性基 h^2 がアミノ基であるオレフィン系ブロック共重合体(A-2a)の製造方法と同様にして製造することができる。末端にアミノ基を有する極性重合体としては、ポリアミド、ポリペプチド、ポリ尿素、ポリイミド、ポリイミダゾールなどが挙げられ、末端にイソシアネート基を有する極性重合体としては、ポリウレタン、ポリ尿素などが挙げられる。これらの極

性重合体は、極性基含有モノマーを縮合反応、イオン反応または付加反応させて得られたものであってもよく、末端にアミノ基もしくはイソシアネート基を有さない極性重合体の末端を、前記と同様にしてアミノ基またはイソシアネート基に変換して得られたものであ
5 ってもよい。

上記結合部 g^3 がシリルエーテル結合であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) は、例えば末端にシラノール基を有するポリオレフィンと、末端にハロゲンを有する極性重合体とを反応させるか、または末端にハロゲンを有するポリオレフィンと、末端がシラノール
10 基である極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端にシラノール基を有するポリオレフィン、上記極性基 h^2 がシラノール基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) の製造方法と同様にして製造することができ、末端にハロゲンを有するポリオレフィン、上記極性基 h^2 がハロゲンであるオレフィン系ブ
15 ロック共重合体 (A-2a) の製造方法と同様にして製造することができる。末端にハロゲンを有する極性重合体としては、ポリエステル、ポリカルボナート、ポリアミドなどが挙げられ、末端にシラノール基を有する極性重合体としては、ポリシロキサンなどが例示される。これらの極性重合体は、極性基含有モノマーを縮合反応、イオン反
20 応または付加反応させて得られたものであってもよく、末端にシラノール基または極性基 h^2 がハロゲンを有さない極性重合体の末端を、前記と同様にしてシラノール基またはハロゲンを生成させる方法と同じ方法で末端をシラノール基もしくはハロゲンに変換して得られたものであってもよい。

上記結合部 g^3 がカルボニル結合であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) は、例えば末端にハロゲン化カルボニル基を有するポリオレフィンと、末端に金属を有する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端にハロゲン化カルボニル基を有するポリオレフィンは、上記極性基 h^2 がカルボキシ基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) の製造方法と同様にして製造した末端がカルボキシ基であるポリオレフィンの末端をハロゲン化カルボニルに変換することにより製造することができる。末端にカルボキシ基を有するポリオレフィンの末端をハロゲン化カルボニルに変換する方法としては、例えばカルボキシ基と塩化チオニルを反応させる方法が好ましい例として挙げられる。末端に金属を有する極性重合体としては、リビング重合によって製造される極性重合体が好ましい。好ましい金属としては、リチウム、マグネシウムなどが挙げられる。前記のリビング重合ポリマーはイオン反応、付加反応で得られるポリマーであることが好ましい。このようなりビング重合ポリマーとしては、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ジエン共重合体、ポリアクリレート、ポリシロキサンなどが好ましい例として挙げられる。

上記結合部 g^3 がエーテル結合であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) は、例えば末端にハロゲンを有するポリオレフィンと、末端に水酸基を有する極性重合体にナトリウムハライドなどの水素化金属を反応させて得たポリマーとを反応させることにより製造することができる。末端にハロゲンを有するポリオレフィンは、上記極性基 h^2 がハロゲンであるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a)

の製造方法と同様にして製造することができる。末端に水酸基を有する極性重合体としては、ポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタンなどが挙げられる。

上記結合部 g^3 がエステル結合であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) は、例えば末端にカルボキシル基を有するポリオレフィンと、末端に水酸基を有する極性重合体とを反応させるか、末端に水酸基を有するポリオレフィンと、末端にカルボキシル基を有する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端にカルボキシル基を有するポリオレフィン、例えば上記極性基 h^2 がカルボキシル基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) の製造方法と同様にして製造することができ、末端が水酸基であるポリオレフィン、例えば上記極性基 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) の製造方法と同様にして製造することができる。また片末端にホウ素が結合されたポリオレフィンに、水酸化ナトリウム溶液と過酸化水素溶液とを加えて 40 ~ 50 °C で 3 ~ 5 時間反応させることにより製造することもできる。末端に水酸基を有する極性重合体としては、ポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタンなどが挙げられ、末端にカルボキシル基を有する極性重合体としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリペプチド、ポリイミダゾールなどが挙げられる。

上記結合部 g^3 がアミド結合であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) は、例えば末端にカルボキシル基を有するポリオレフィンと、末端にアミノ基を有する極性重合体とを反応させるか、または末端にアミノ基を有するポリオレフィンと、末端にカルボキシル基を有

する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。
末端にカルボキシル基を有するポリオレフィン、上記極性基 h^2 が
カルボキシル基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) の製造
方法と同様にして製造することができ、末端にアミノ基を有するポ
5 リオレフィンは、上記極性基 h^2 がアミノ基であるオレフィン系ブ
ロック共重合体 (A-2a) の製造方法と同様にして製造することができ
る。末端にアミノ基を有する極性重合体としては、上記と同様のもの
が挙げられ、末端にカルボキシル基を有する極性重合体としては、
ポリエステル、ポリアミド、ポリペプチド、ポリイミダゾールなど
10 が挙げられる。

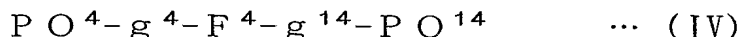
上記結合部 g^3 がイミド結合であるオレフィン系ブロック共重合体
(A-3) は、例えば末端に酸無水基を有するポリオレフィンと、末端
にアミノ基を有する極性重合体とを反応させるか、または末端にア
ミノ基を有するポリオレフィンと、末端に酸無水基を有する極性重
15 合体とを反応させることにより製造することができる。末端に酸無
水基を有するポリオレフィンは、極性基 h^2 が酸無水基であるオレフ
イン系ブロック共重合体 (A-2a) の製造方法と同様にして製造する
ことができ、末端にアミノ基を有するポリオレフィンは、上記極性
基 h^2 がアミノ基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) の製
20 造方法と同様にして製造することができる。末端にアミノ基を有す
る極性重合体としては、上記と同じものが挙げられ、末端に酸無水
基を有する極性重合体としては、ポリイミドなどが挙げられる。

上記結合部 g^3 がウレタン結合であるオレフィン系ブロック共重合
体 (A-3) は、例えば末端にイソシアネート基を有するポリオレフィ

ンと、末端に水酸基を有する極性重合体とを反応させるか、または末端に水酸基を有するポリオレフィンと、末端にイソシアネート基を有する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端にイソシアネート基を有するポリオレフィンは、上記極性
 5 基 h^2 がイソシアネート基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) の製造方法と同様にして製造することができ、末端に水酸基を有するポリオレフィンは、上記と同様にして製造することができる。末端に水酸基またはイソシアネート基を有する極性重合体としては、上記と同じものが挙げられる。

10 オレフィン系ブロック共重合体 (A-4)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-4) は、下記一般式 (III) で表される。



上記一般式 (IV) 中 PO^4 および PO^{14} は、互いに同一でも異なっ
 15 ていてもよく、上記一般式 (II) 中の PO^2 と同義である。

上記一般式 (IV) 中 g^4 および g^{14} は、互いに同一でも異なっている
 てもよく、上記一般式 (III) 中の g^3 と同義である。

なお結合部 g^4 および結合部 g^{14} は酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基を末端に有するポリオレフィン
 20 と、両末端に官能基を有する極性重合体との反応により形成され、前記ポリオレフィンまたは極性重合体の構造の一部が含まれる場合がある。

上記一般式 (IV) 中 F^4 は、炭化水素からなるセグメント、または不飽和炭化水素もしくはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮

合反応、イオン反応もしくは付加反応で得られる極性セグメントであり、極性セグメントとして具体的には、上記一般式 (III) 中のセグメント F^3 と同様のものが挙げられる。

上記一般式 (IV) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-4) において $-g^4-F^4-g^{14}-$ は一つの化合物から導かれたものであってもよい。この場合セグメント F^4 は炭化水素からなるセグメントである。

このような $-g^4-F^4-g^{14}-$ としては、例えばジアミン、ジイソシアネート、ジカルボン酸、ジヒドロキシ化合物から誘導されるものが挙げられる。

セグメント F^4 は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-4) に対して、通常 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 0.01 ~ 99 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 90 重量%での量で含まれることが望ましい。

上記一般式 (IV) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-4) のメルトフローレートは、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 100 g/10 分、さらに好ましくは 0.05 ~ 80 g/10 分であることが望ましい。

このようなオレフィン系ブロック共重合体 (A-4) の例としては、セグメント PO^4 およびセグメント PO^{14} がポリエチレンであり、結合部 g^4 および結合部 g^{14} がエステル結合であり、セグメント F^4 がポリエチレングリコールであるブロック共重合体、

セグメント PO^4 およびセグメント PO^{14} がポリプロピレンであり、結合部 g^4 および結合部 g^{14} がエステル結合であり、セグメント F^4

がナイロンー66であるブロック共重合体などが挙げられる。

これらの共重合体は、同一重合体中で疎水性ドメインおよび親水性ドメインを形成するという特徴を有する。

このような上記一般式 (IV) で表されるオレフィン系ブロック共
5 重合体 (A-4) は、例えば酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハ
ロゲン原子を含む官能基を末端に有するポリオレフィンに、該官能
基またはハロゲンと反応し得る官能基を両末端に有する極性重合体
を反応させることによって製造することができる。なお、ハロゲン
原子を含む官能基には、ハロゲン原子そのものも含まれる。

10 前記官能基を両末端に有する極性重合体としては、熱可塑性ポリ
ウレタン、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニル
アルコールなどが挙げられる。

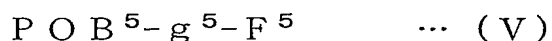
反応は前記ポリオレフィンおよび前記極性重合体が溶融した状態
で行うか、または少なくとも一部のポリオレフィン、および／また
15 は、少なくとも一部の極性重合体が有機溶媒に溶解した状態で行う
ことが好ましい。有機溶媒としては、上述したオレフィン系ブロッ
ク共重合体 (A-2a) の製造に用いられる有機溶媒と同じものが使用
される。

反応は、通常 20 ~ 300 °C の温度、通常 0.1 ~ 10 MPa の圧
20 力下で行われる。また反応に供されるポリオレフィンと極性重合体
との重量比は、通常 1 : 100 ~ 100 : 1、好ましくは 1 : 10
~ 10 : 1 の範囲である。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-5)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) は、下記一般

式 (V) で表される。



上記一般式 (V) 中 P O B^5 は、上記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) から誘導されるジブロックセグメント ($\text{P O}^2 - \text{f}^2 - \text{R}^2 -$) を示す。

上記一般式 (V) 中結合部 g^5 は、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示す。

なお結合部 g^5 は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、末端に官能基を有する極性重合体との反応により形成され、前記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) または前記極性重合体の構造の一部が含まれる場合がある。

上記一般式 (V) 中セグメント F^5 は、不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮合反応、イオン反応または付加反応で得られる極性セグメントを示す。セグメント F^5 として具体的には、上記一般式 (III) 中のセグメント F^5 と同様のものが挙げられる。

セグメント F^5 は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-5) に対して、通常 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 0.01 ~ 99 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 90 重量%での量で含まれることが望ましい。

上記一般式 (V) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) のメルトフローレートは、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 100 g/10 分、さらに好ましくは 0.05 ~ 80

g / 10 分であることが望ましい。

上記一般式 (V) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) としては、例えば

セグメント $P O^2$ がエチレン・ブテンランダム共重合体 (ブテン含量 : 30 モル%) であり、結合部 f^2 がエーテル結合であり、セグメント R^2 がメチルメタクリレート重合体であり、結合部 g^5 がエステル結合であり、セグメント F^5 がテレフタル酸・エチレングリコールランダム共重合体であるブロック共重合体、

セグメント $P O^2$ がエチレン・プロピレン・DMDTランダム共重合体 (プロピレン含量 : 28 モル%、DMDT含量 : 3 モル%) であり、結合部 f^2 がエーテル結合であり、セグメント R^2 がスチレン重合体セグメントであり、結合部 g^5 がエステル結合であり、セグメント F^5 がナイロン6セグメントであるブロック共重合体などが挙げられる。

これらの共重合体は、同一重合体中で疎水性ドメインおよび親水性ドメインを形成するという特徴を有する。

このような上記一般式 (V) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、該共重合体 (A-2) の末端官能基 (極性基 h^2) と反応し得る官能基を末端、好ましくは片末端に有する極性重合体とを反応させることによって製造される。

反応はオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) および極性重合体が溶融した状態、で行うか、または少なくとも一部のオレフィン重合体および少なくとも一部の極性重合体が有機溶媒に溶解した状態で

行うことが好ましい。有機溶媒としては、上述したオレフィン系ブロック共重合体（A-2a）の製造に用いられる有機溶媒と同じものが使用される。

反応は、通常 20～300℃の温度、通常 0.1～10 MPa の圧力下で行われる。また反応に供されるオレフィン系ブロック共重合体（A-2）と極性重合体との重量比は、通常 1：100～100：1、好ましくは 1：10～10：1 の範囲である。

上記結合部 g^5 がエーテル結合であるオレフィン系ブロック共重合体（A-5）は、例えば極性基 h^2 がハロゲンであるオレフィン系ブロック共重合体（A-2）と、末端に水酸基を有する極性重合体にナトリウムハライドなどの水素化金属を反応させて得たポリマーとを反応させることによって製造することができる。末端に水酸基を有する極性重合体としては、上記と同じものが挙げられる。

上記結合部 g^5 がエステル結合であるオレフィン系ブロック共重合体（A-5）は、例えば極性基 h^2 がカルボキシル基であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2）と、末端に水酸基を有する極性重合体とを反応させるか、または極性基 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2）と、末端にカルボキシル基を有する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端に水酸基を有する極性重合体、末端にカルボキシル基を有する極性重合体としては、上記と同じものが挙げられる。

上記結合部 g^5 がアミド結合であるオレフィン系ブロック共重合体（A-5）は、例えば極性基 h^2 がカルボキシル基であるオレフィン系ブロック共重合体（A-2）と、末端にアミノ基を有する極性重合体と

を反応させるか、または極性基 h^2 がアミノ基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、末端にカルボキシル基を有する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端にアミノ基を有する極性重合体および末端にカルボキシル基を有する極性重合体としては、上記と同じものが挙げられる。

上記結合部 g^5 がイミド結合であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) は、例えば極性基 h^2 が酸無水基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、末端にアミノ基を有する極性重合体とを反応させるか、または極性基 h^2 がアミノ基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、末端に酸無水基を有する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端にアミノ基を有する極性重合体および末端に酸無水基を有する極性重合体としては、上記と同じものが挙げられる。

上記結合部 g^5 がウレタン結合であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) は、例えば極性基 h^2 がイソシアネート基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、末端に水酸基を有する極性重合体とを反応させるか、または極性基 h^2 が水酸基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、末端にイソシアネート基を有する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端に水酸基を有する極性重合体またはイソシアネート基を有する極性重合体としては、上記と同じものが挙げられる。

上記結合部 g^5 が尿素結合であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) は、例えば極性基 h^2 がイソシアネート基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、末端にアミノ基を有する極性重合体

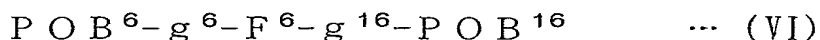
とを反応させるか、または極性基 h^2 がアミノ基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と末端にイソシアネート基を有する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端にアミノ基有する極性重合体または末端にイソシアネート基を有する極性重合体としては、上記と同じものが挙げられる。

上記結合部 g^5 がシリルエーテル結合であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) は、例えば極性基 h^2 がシラノール基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、末端にハロゲン有する極性重合体とを反応させるか、または極性基 h^2 がハロゲンであるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、末端にシラノール基を有する極性重合体とを反応させるかことにより製造することができる。末端にハロゲン有する極性重合体または末端にシラノール基を有する極性重合体としては、上記と同じものが挙げられる。

上記結合部 g^5 がカルボニル結合であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) は、例えば極性基 h^2 がカルボキシル基であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) をハロゲン化カルボニルに変換したポリマーと、末端に金属有する極性重合体とを反応させることにより製造することができる。末端がカルボキシル基を付与したポリマーのハロゲン化カルボニルに変換する方法としては、カルボキシル基と塩化チオニルを反応させることが好ましい例として挙げられる。末端に金属有する極性重合体としては、上記と同じものが挙げられる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-6)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-6) は、下記一般式 (VI) で表される。



上記一般式 (VI) 中、 P O B^6 および P O B^{16} は、互いに同一でも異なってもよく、上記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) から誘導されるジブロックセグメント ($\text{P O}^2 - f^2 - R^2 -$) を示す。

上記一般式 (VI) 中 g^6 および g^{16} は、互いに同一でも異なってもよく、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示す。

10 なお結合部 g^6 および g^{16} は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、官能基を両末端に有する極性重合体との反応により形成され、前記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) または前記極性重合体の構造の一部が含まれる場合がある。

15 上記一般式 (VI) 中セグメント F^6 は、炭化水素からなるセグメント、または不飽和炭化水素もしくはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮合反応、イオン反応もしくは付加反応で得られる極性セグメントであり、極性セグメントとして具体的には、上記一般式 (II) 中のセグメント F^3 と同様のものが挙げられる。

20 セグメント F^6 は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-6) に対して、通常 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 0.01 ~ 99 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 90 重量%での量で含まれることが望ましい。

上記一般式 (VI) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-6) のメルトフローレートは、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ま

しくは $0.05 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 80 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であることが望ましい。

上記一般式 (VI) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-6) としては、例えばセグメント POB^6 がエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメント (プロピレン含量: 20 モル%) と、エーテル結合と、メチルメタクリレート重合体セグメントとからなるジブロックセグメントであり、結合部 g^6 および g^{16} がエステル結合であり、セグメント F^6 がアジピン酸・ヘキサメチレンジアミン共重合体セグメントであり、セグメント POB^{16} がエチレン・ブテンランダム共重合体セグメント (ブテン含量: 10 モル%) と、エーテル結合と、スチレン共重合体セグメントとからなるジブロックセグメントであるものなどが挙げられる。

これらの共重合体は、同一重合体中で疎水性セグメントおよび親水性セグメントを形成するという特徴を有する。

上記一般式 (VI) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-6) において $-g^6-F^6-g^{16}-$ は一つの化合物から導かれたものであってもよい。この場合 F は炭化水素からなるセグメントである。

このような $-g^6-F^6-g^{16}-$ としては、例えばジアミン、ジイソシアネート、ジカルボン酸、ジヒドロキシ化合物から誘導されるものが挙げられる。

このようなオレフィン系ブロック共重合体 (A-6) の例としては、セグメント POB^6 およびセグメント POB^{16} として、セグメント PO^2 がプロピレン・エチレン共重合体セグメント (エチレン含量: 5 モル%) であり、結合部 f^2 がエーテル結合であり、セグメント R^2

がポリエチレングリコール重合体セグメントであり、 $-g^6-F^6-g^{16}-$ がジイソシアネートから誘導されるセグメントであるブロック共重合体が挙げられる。

このような上記一般式 (VI) で示されるオレフィン系ブロック共
5 重合体 (A-6) は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、該共
重合体 (A-2) の末端官能基 (極性基 h^2) と反応し得る官能基を両
末端に有する極性重合体とを反応させることによって製造される。

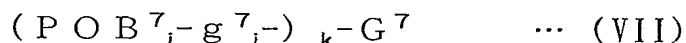
オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) の末端官能基と反応し得る
官能基を両末端に有する極性重合体としては、熱可塑性ポリウレタ
10 ン、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコ
ールなどが挙げられる。

この際、極性重合体の両末端にオレフィン系ブロック共重合体
(A-2) の末端官能基 h^2 を反応させる。反応はオレフィン系ブロッ
ク共重合体 (A-2) および極性重合体が熔融した状態で行うか、また
15 は少なくとも一部のオレフィン系ブロック共重合体 (A-2)、および
／または、少なくとも一部の極性重合体が有機溶媒に溶解した状態
で行うことが好ましい。有機溶媒としては、上述したオレフィン系
ブロック共重合体 (A-2a) の製造に用いられる有機溶媒と同じものが
使用される。

20 反応は、通常 $20 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度、通常 $0.1 \sim 10\text{ MPa}$ の圧
力下で行われる。また反応に供される極性重合体とオレフィン系ブ
ロック共重合体 (A-2) との重量比は、通常 $1 : 100 \sim 100 : 1$ 、
好ましくは $1 : 10 \sim 10 : 1$ の範囲である。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-7)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-7）は、下記一般式（VII）で表される。



式中、 POB^7 は、互いに同一でも異なってもよく、上記一般式（II）で表されるオレフィン系ブロック共重合体（A-2）から誘導されるジブロックセグメント（ $PO^2 - f^2 - R^2 -$ ）または上記一般式（III）で表されるオレフィン系ブロック共重合体（A-3）から誘導されるジブロックセグメント（ $PO^3 - g^3 - F^3 -$ ）を示す。

結合部 g^7 は、互いに同一でも異なってもよく、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示す。

なお結合部 g^7 はオレフィン系ブロック共重合体（A-2）またはオレフィン系ブロック共重合体（A-3）と、多官能性化合物または多官能性重合体との反応により形成され、オレフィン系ブロック共重合体（A-2）、オレフィン系ブロック共重合体（A-3）、多官能性化合物または多官能性重合体の構造の一部が含まれることがある。

セグメント G^7 は、不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含む多価の基を示す。このような多価の基としては、多官能性化合物から導かれる基、多官能性重合体から導かれる基が挙げられる。多官能性化合物、多官能性重合体として具体的には、以下のような化合物または重合体が挙げられる。

多官能性化合物としては、アミック酸（amicacid）、二酸、多酸、モノエチレン性不飽和化合物、ジオール、ポリオール、ポリオキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレンポリオール、ジアミン、

ポリアミン、多官能性イソシアネート、アクリル系多官能性化合物などが例示される。

ポリアミン、ポリチオールとしては例えばヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、1-アミノ-2,2-ビス(アミノメチル)ブタン、テトラアミノメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどの脂肪族ポリアミン；ノルボルネンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3,5-トリアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどの脂環式ポリアミン；フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン；リジン、オルニチンなどの塩基性アミノ酸またはそれらのエステル類；シスタミンなどのモノアミノ化合物がジスルフィド結合により結合したものおよびその誘導体などのポリアミン；1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、ペンタエリスリチオールなどの脂肪族ポリチオール；シクロヘキサンジチオールなどの脂環式ポリオール；キシリレンジチオール、ベンゼンジチオール、トルエンジチオールなどの芳香族ポリチオール；トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプ

トプロピオネート)ポリチオールなどのエステル類などが挙げられる。

また、多官能性イソシアネート化合物としてはトリレンジイソシアネート（異性体の各種混合物を含む）、ジフェニルメタンジイソシアネート（異性体の各種混合物を含む）、3,3'-ジメチル-4,4'-ビ
5 フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化キシジレンジイソシアネート、1,4-シ
10 クロヘキシルジイソシアネート、1-メチル-2,4-ジイソシアナト-シクロヘキサン、2,4,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナト-ヘキサンなどのジイソシアネート；4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアナト)チオフォスフェートなどのトリイソシアネート；前記イソシアネート類のウレタン化変性品、
15 イソシアヌレート化変性品、カルボジイミド化変性品、ビュレット化変性品、粗製トリレンジイソシアネート、ポリメチレン・ポリフェニルイソシアネートなどが挙げられる。

アクリル系多官能性化合物としては例えば 1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリ
20 レート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ペンタエリ

スリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレートなどが挙げられる。

多官能性重合体としては、末端および側鎖に官能性基を複数有するポリマーが挙げられる。具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリ-N-ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミドなどのアクリレート系重合体、ポリ-N-ビニルホルムアミドなどのアミド系重合体などが挙げられる。これらの多官能性重合体の分子量は、通常200～500,000、好ましくは500～1,000,000の範囲内である。

i は、1～5、好ましくは1～2の整数を示す。

k は、2～500、好ましくは2～10の整数を示す。

上記一般式（VII）で表されるオレフィン系ブロック共重合体（A-7）のメルトフローレートは、通常0.01～200 g/10分、好ましくは0.05～100 g/10分、さらに好ましくは0.05～80 g/10分であることが望ましい。

上記一般式（VII）で表されるオレフィン系ブロック共重合体（A-7）としては、例えばセグメントPOB⁷として、セグメントPO³がエチレン・ブテンランダム共重合体セグメント（ブテン含量：6モル%）であり、結合部g³がアミド結合であり、セグメントF³がエチレン・ビニルアルコールランダム共重合体から誘導されるポリマーでアルコール含量に応じてエチレン・ブテンランダム共重合体がグラフトされる構造を有するブロック共重合体が挙げられる。

このような上記一般式（VII）で表されるオレフィン系ブロック共

重合体 (A-7) は、少なくとも 1 種類のオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) および少なくとも 1 種類のオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) と多官能性化合物もしくは多官能性重合体とを反応させるか、または、少なくとも 2 種類のオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と多官能性化合物もしくは多官能性重合体とを反応させるか、または、少なくとも 2 種類のオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) と多官能性化合物もしくは多官能性重合体とを反応させて得られる。

反応はオレフィン系ブロック共重合体および多官能性化合物もしくは多官能性重合体が溶解した状態で行うか、または少なくとも一部のオレフィン重合体ブロック共重合体、および／または、少なくとも一部の多官能性化合物もしくは多官能性重合体が有機溶媒に溶解した状態で行うことが好ましい。有機溶媒としては、上述したオレフィン系ブロック共重合体 (A-2a) の製造に用いられる有機溶媒と同じものが使用される。

反応は、通常 20 ～ 300℃ の温度、通常 0.1 ～ 10 MPa の圧力下で行われる。また反応に供されるオレフィン重合体ブロック共重合体と、多官能性化合物または多官能性重合体との重量比は、通常 1 : 100 ～ 100 : 1、好ましくは 1 : 10 ～ 10 : 1 の範囲である。

(用途)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) ないし (A-7) は、熱可塑性樹脂、充填材、核材、高分子に用いられる添加剤を任意の割合で配合することができ、また架橋、発泡等の 2 次変性をしてよい。

熱可塑性樹脂としては、上記と同様のポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタールなどの結晶性熱可塑性樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリ
5 アクリレートなどの非結晶性熱可塑性樹脂が用いられる。ポリ塩化ビニルも好ましく用いられる。

上記のような熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-2）ないし（A-
10 7）は、上記熱可塑性樹脂に加えてさらに架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機フィラー、結晶核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤などを含んでいてもよい。

15 架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機充填剤、結晶核剤としては上記と同様のものが挙げられる。

（成形体の製造方法）

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-2）ないし（A-
20 7）は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）などの製造方法と同様にカレンダー成形、押し出し成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピング成形などにより各種成形体を製造することができる。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体（A-2）ないし（A-

7) のいずれかの共重合体からなる射出成形体は帯電しにくく、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。

5 (用途)

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) ないし (A-7) は種々の用途に使用でき、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) と同様の用途、例えばフィルムおよびシート、積層体、改質材、粘度調節剤、成形性改良剤、建材・土木用材料、自動車内
10 外装材およびガソリントank、電気・電子部品、水性エマルジョン、塗料ベース、医療・衛生用材料、雑貨類、フィラー改質剤、相溶化剤、マイクロカプセル、PTP包装、ケミカルバルブ、ドラッグデリバリーシステムなどに使用できる。

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) ないし (A-7) は、ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとからなるため、ポリオレフィンおよび極性ポリマーのどちらも親和性が優れている。
15

オレフィン系ブロック共重合体 (A-8) の製造方法

次にオレフィン系ブロック共重合体 (A-8) の製造方法について説明する。
20

本発明に係るオレフィン系ブロック共重合体 (A-8) の製造方法では、末端に水酸基を有するポリオレフィンと、有機リチウム化合物または有機リン化合物とを反応させて末端にリチウムまたはリン含有基を有するポリオレフィンとし、次いで該末端にリチウムまたは

リン含有基を有するポリオレフィンの存在下に(メタ)アクリル酸エステルを重合させて、ポリオレフィンセグメントとポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントとからなるブロック共重合体を製造している。

5 (末端に水酸基を有するポリオレフィンの製造)

末端に水酸基を有するポリオレフィンは、例えばオレフィン重合触媒の存在下に末端修飾ポリオレフィンを製造し、次いで該末端修飾ポリオレフィンの末端基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解するか、または、該末端修飾ポリオレフィンの末端基を加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解することにより製造することができる。

まず、末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるオレフィン重合触媒について説明する。

15 末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるオレフィン重合触媒は、従来公知のいずれの触媒であってもよい。従来公知の触媒としては、例えばマグネシウム担持型チタン触媒、メタロセン触媒などが挙げられる。

(マグネシウム担持型チタン触媒)

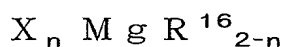
20 例として固体状チタン触媒成分(a)および有機金属化合物触媒成分(b)とからなる重合触媒について述べる。

オレフィン重合触媒を形成する固体状チタン触媒成分(a)は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体(ED1)を接触させることにより調製することができる。

(マグネシウム化合物)

マグネシウム化合物として還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物が挙げられる。

還元能を有するマグネシウム化合物としては、例えば下式で表される有機マグネシウム化合物が挙げられる。



式中、 n は $0 \leq n < 2$ であり、 R^{16} は水素または炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、 n が 0 である場合 2 個の R^{16} は同一でも異なってもよい。X はハロゲンである。

このような還元能を有する有機マグネシウム化合物として具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合物；エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド；ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、ブチルマグネシウムハイドライド、水素化マグネシウムなどが挙げられる。

その他、金属マグネシウムを用いることもできる。

還元能を有しないマグネシウム化合物としては、具体的に、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシ

ウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、
エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブ
トキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアル
コキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチ
5 ルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハラ
イド；ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、
ジブトキシマグネシウム、ジ-n-オクトキシマグネシウム、ジ-2-エ
チルヘキソキシマグネシウム、メトキシエトキシマグネシウムなど
のジアルコキシマグネシウム；ジフェノキシマグネシウム、ジ-メチ
10 ルフェノキシマグネシウム、フェノキシメチルフェノキシマグネシ
ウムなどのジアリロキシマグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、
ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩など
が挙げられる。

これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能
15 を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、または触媒成分
の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有しないマグ
ネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導す
るには、例えば還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキ
サン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウ
20 ム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、またはO
H基や活性な炭素－酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有
しないマグネシウム化合物は、アルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリ
リウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化

合物を形成していてもよく、または他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよい。

上記のようなマグネシウム化合物のうち、マグネシウム化合物が
5 固体である場合には、電子供与体(ED1)を用いて液体状態にすることが
できる。この電子供与体(ED1)としては、アルコール類、エステル類、
エーテル類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、
有機酸ハライド類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシラン類などの
10 含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、
イソシアネート類などの含窒素電子供与体などが挙げられる。

具体的には、アルコール類としては、メタノール、エタノール、
プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチル
15 ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアル
コール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチル
アルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソ
プロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数1～18のアルコール類；

トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキ
20 サノールなどの炭素原子数1～18のハロゲン含有アルコール類；

2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-エトキシプロ
15 パノール、3-エトキシプロパノール、1-メトキシブタノール、2-
メトキシブタノール、2-エトキシブタノールなどのアルコキシア
ルコール類などが挙げられる。

エステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数 2 ～ 18 の有機酸エステル；

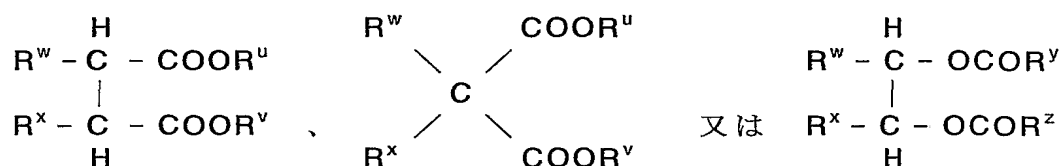
チタン酸エステル、バナジン酸エステル、ニオブ酸エステル、ジルコニウム酸エステルなどの金属酸エステル；

オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸 *n*-プロピル、オルトチタン酸 *i*-プロピル、オルトチタン酸 *n*-ブチル、オルトチタン酸 *i*-ブチル、オルトチタン酸 *n*-アミル、オルトチタン酸 2-エチルヘキシル、オルトチタン酸 *n*-オクチル、オルトチタン酸フェニル、オルトチタン酸シクロヘキシルなどのオルトチタン酸エステル；

ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸 *n*-プロピル、ポリチタン酸 *i*-プロピル、ポリチタン酸 *n*-ブチル、ポリチタン酸 *i*-ブチル、ポリチタン酸 *n*-アミル、ポリチタン酸 2-エチルヘキシル、ポリチタン酸 *n*-オクチル、ポリチタン酸フェニル、ポリチタン酸シクロヘキシルなどのポリチタン酸エステル；

チタン酸エステルのチタンをバナジウム、ニオブまたはジルコニウムに置換えたバナジン酸エステル、ニオブ酸エステル、ジルコニウム酸エステルなどが挙げられる。

さらにエステル類として、下記式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルが挙げられる。



- 10 (式中、 R^u は置換もしくは非置換の炭化水素基、 R^v 、 R^y 、 R^z は水素原子または置換もしくは非置換の炭化水素基、 R^w 、 R^x は、水素原子または置換もしくは非置換の炭化水素基を示し、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、 R^w と R^x とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $\text{R}^u \sim \text{R}^z$ が置換されている場合の置換基は、N、O、S などの異原子を含み、例えば $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{R}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{S}-\text{O}_3\text{H}$ 、 $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ 、 NH_2 などの基を有する。)
- 15

このような多価カルボン酸エステルとして具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

20

上記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルの好ましい具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、メチルコハク酸ジアリール、 α -メチルグル

タル酸ジイソブチル、 β -メチルグルタル酸ジイソプロピル、メチル
マロン酸ジイソブチル、エチルマロン酸ジブチル、エチルマロン酸
ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸
ジブチル、ブチルマロン酸ジブチル、フェニルマロン酸ジブチル、
5 ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジブチル、ジブチル
マロン酸ジエチル、マレイン酸 *n*-ブチル、メチルマレイン酸ジブチ
ル、ブチルマレイン酸ジブチル、フマール酸ジ 2-エチルヘキシル、
シクロヘキセンカルボン酸ジ *n*-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テ
トラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸
10 モノエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル
酸ジイソプロピル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジ *n*-ブチ
ル、フタル酸ジ *n*-ヘプチル、フタル酸ジ *n*-オクチル、フタル酸ジ 2-
エチルヘキシル、フタル酸ジ (2-メチルペンチル)、フタル酸ジ (3-メ
チルペンチル)、フタル酸ジ (4-メチルペンチル)、フタル酸ジ (2, 3-
15 ジメチルブチル)、フタル酸ジ (3-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (4-
メチルヘキシル)、フタル酸ジ (5-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (3-
エチルペンチル)、フタル酸ジ (3, 4-ジメチルペンチル)、フタル酸ジ
(2, 4-ジメチルペンチル)、フタル酸ジ (2-メチルヘキシル)、フタル
酸ジ (2-メチルオクチル)、フタル酸ジデシル、フタル酸ジフェニル、
20 これらフタル酸ジエステルの混合物、

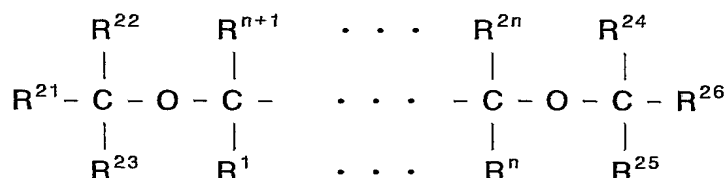
ナフタレンジカルボン酸ジエチル、ナフタレンジカルボン酸ジブ
チル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリブチル、3,
4-フランジカルボン酸ジブチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸
ジブチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチルなどが挙げ

られる。

特に好ましい具体例としては、マレイン酸 n -ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジ n -ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸
 5 ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ n -ブチル、フタル酸ジ 2-エチルヘキシル、3, 4-フランジカルボン酸ジブチルなどが挙げられる。

エーテル類としては、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロ
 10 フラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素原子数 2 ～ 20 のエーテルが挙げられる。

さらにエーテル類としてとしては、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物（以下「ポリエーテル化合物」ということがある）が挙げられる。このポリエーテル化合物と
 15 しては、エーテル結合間に存在する原子が、炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン、ホウ素、イオウまたはこれらから選択される 2 種以上である化合物などが挙げられる。このうちエーテル結合間の原子に比較的嵩高い置換基が結合しており、2 個以上のエーテル結合間に存在する原子に複数の炭素原子が含まれた化合物が好ましく、例え
 20 ば下記式で示されるポリエーテルが挙げられる。



(式中、 n は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{20}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていてもよい。)

このようなポリエーテル化合物として具体的には、2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-

- 1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス (p-クロロフェニル)-1, 3-ジメト
 キシプロパン、2, 2-ビス (2-シクロヘキシルエチル)-1, 3-ジメトキシ
 プロパン、2-メチル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メ
 チル-2-(2-エチルヘキシル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソ
 5 ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシ
 プロパン、2, 2-ジベンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス (シ
 クロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-
 1, 3-ジエトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジブトキシプロパ
 ン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-
 10 ジ-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジ-tert-ブチル-1, 3-ジ
 メトキシプロパン、2, 2-ジネオペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、
 2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェ
 ニル-2-ベンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シ
 クロヘキシルメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 3-ジフェニル-1,
 15 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、
 2, 2-ジベンジル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジシクロヘキシル-1,
 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジイソプロピル-1, 4-ジエトキシブタン、
 2, 2-ビス (p-メチルフェニル)-1, 4-ジメトキシブタン、2, 3-ビス (p-
 クロロフェニル)-1, 4-ジメトキシブタン、2, 3-ビス (p-フルオロフェ
 20 ニル)-1, 4-ジメトキシブタン、2, 4-ジフェニル-1, 5-ジメトキシペン
 タン、2, 5-ジフェニル-1, 5-ジメトキシヘキサン、2, 4-ジイソプロピ
 ル-1, 5-ジメトキシペンタン、2, 4-ジイソブチル-1, 5-ジメトキシペ
 ンタン、2, 4-ジイソアミル-1, 5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメ
 チルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1, 2-ジイ

- ソプトキシプロパン、1,2-ジイソプトキシエタン、1,3-ジイソアミ
 ロキシエタン、1,3-ジイソアミロキシプロパン、1,3-ジイソネオペ
 ンチロキシエタン、1,3-ジネオペンチロキシプロパン、2,2-テトラ
 メチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメ
 5 トキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、1,
 2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2,8-ジオキサスピロ[5,5]
 ウンデカン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,1]ノナン、3,7-ジオキサビ
 シクロ[3,3,0]オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、6,
 6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペ
 10 ンタン、1,1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサン、1,1-ビス(メ
 トキシメチル)ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシ
 クロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパ
 ン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシプロパン、
 2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,
 15 2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-
 2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-
 2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピ
 ル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチ
 ル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘ
 20 キシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シク
 ロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-
 イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、
 2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、
 2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、

2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサンなどが挙げられる。

またポリエーテルとしては、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン、メチルフェニルビス(メトキシメチル)シラン、ジフェニルビス(メトキシメチル)シラン、メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、ジ-tert-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、シクロヘキシル-tert-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、i-プロピル-tert-ブチルビス(メトキシメチル)シランなどを挙げる事ができる。

このようなポリエーテル化合物の中では、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパンが好ましい。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数6~20のフェノールが挙げられる。

ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素原子数3~15のケトンが挙げられる。

アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド

ド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トリアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数 2 ～ 15 のアルデヒドが挙げられる。

有機酸ハライド類としては、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数 2 ～ 15 の酸ハライドが挙げられる。

酸アミド類としては、酢酸 N,N-ジメチルアミド、安息香酸 N,N-ジエチルアミド、トルイル酸 N,N-ジメチルアミドなどの酸アミドが挙げられる。

10 酸無水物類としては、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などが挙げられる。

アミン類としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどが挙げられる。

15 ピリジン類としては、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどが挙げられる。

これらの電子供与体 (ED1) は、1 種単独または 2 種以上組み合わせて用いることができる。

これらのうちでも、アルコール類、アルコキシアアルコール類、金属酸エステル類が特に好ましく用いられる。固体状マグネシウム化合物の電子供与体 (ED1) による可溶化反応は、固体状マグネシウム化合物と電子供与体 (ED1) とを接触させ、必要に応じて加熱する方法が一般的である。この際、接触温度は 0 ～ 200℃、好ましくは 20 ～ 180℃、より好ましくは 50 ～ 150℃である。

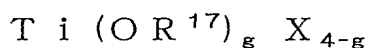
また上記可溶化反応では、炭化水素溶媒等を共存させてもよい。
 このような炭化水素溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、
 ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油など
 の脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シ
 5 クロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘ
 キセンなどの脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンな
 どの芳香族炭化水素、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリク
 ロロエチレン、クロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエンなどのハロ
 ゲン化炭化水素類などが用いられる。

- 10 固体状チタン触媒成分（a）の調製に用いられるマグネシウム化合
 物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用で
 きるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分（a）中において、
 ハロゲン含有マグネシウム化合物の形で存在することが好ましく、
 従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、
 15 調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

これらの中でも、還元能を有しないマグネシウム化合物を含むこ
 とが好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、
 さらにこれらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシ
 ウム、アリーロキシ塩化マグネシウムを含むことが好ましい。

20 （チタン化合物）

チタン化合物としては、4 価のチタン化合物が好ましく用いられ
 る。このような四価のチタン化合物としては、次式で示される化合
 物が挙げられる。



式中、 R^{17} は炭化水素基であり、 X はハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$ である。このような化合物として具体的には

TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン；

$$\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3, \text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3, \text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3,$$

5 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O-isO-C}_4\text{H}_9)_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、
 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；

$$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}, \text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}, \text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl},$$

10 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-2\text{-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。

15 これらの中でもテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。またチタン化合物は、芳香族炭化水素とともに用いてもよく、炭化水素、ハロゲン化炭化水素で希釈して用いてもよい。

固体状チタン触媒成分（a）は、上記のようなマグネシウム化合物と、前述したようなチタン化合物および必要に応じて電子供与体（ED2）を接触させることにより形成される。

(電子供与体 (ED2))

固体状チタン触媒成分（a）を調製する際には電子供与体（ED2）を用いることが好ましく、電子供与体（ED2）としては、下記のように

な酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、有機酸エステル類、ポリエーテル類などが用いられる。

具体的には、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数 2 ～ 15 の酸ハライド類；酢酸 N,N-ジメチルアミド、安息香酸 N,N-ジエチルアミド、トルイル酸 N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数 2 ～ 18 の有機酸エステル類が挙げられる。

また有機酸エステル類としては、上述したような多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げる事ができる。

多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸ジエステル類が好ましく用いられる。

さらに電子供与体 (ED2) としては、上述したようなポリエーテル

が挙げられる。

ポリエーテルとしては、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパンなどが好ましく用いられる。

電子供与体(ED2)としては、有機酸エステル類およびポリエーテルが好ましく、芳香族ジエステル類およびポリエーテルがより好ましく用いられる。上記のような電子供与体(ED2)は2種以上併用することもできる。また上記に例示されたような電子供与体は、最終的に固体状チタン触媒成分(a)中に含まれていればよい。したがって固体状チタン触媒成分(a)を調製する際には、上記に例示されたような化合物そのものを必ずしも用いなくてもよく、固体状チタン触媒成分(a)を調製する過程でこれらの化合物を生成しうる他の化合物を用いてもよい。この際も、2種以上の電子供与体(ED2)が生成するように他の化合物を用いることもできる。

これらの電子供与体(ED2)は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

(粒子状担体)

また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体(ED2)を接触させる際に、下記のような粒子状担体を用い、担体担持型の固体状チタン触媒成分(a)を調製することもできる。

このような担体としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 Ca

O、TiO₂、ZnO、Zn₂O、SnO₂、BaO、ThOなどの無機担体、スチレンージビニルベンゼン共重合体などの有機担体などが挙げられる。これら担体の中でも、SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZnO、Zn₂Oなどが好ましく挙げられる。

- 5 なお上記の成分は、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

（固体状チタン触媒成分（a）の調製）

- 固体状チタン触媒成分（a）は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体（ED2）を接触させることにより製造することができ、公知の方法を含むあらゆる方法により製造することができる。
- 10

これら固体状チタン触媒成分（a）の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

- （1）マグネシウム化合物、電子供与体（ED2）および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機アルミニウム化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。
- 15

- （2）マグネシウム化合物と電子供与体（ED2）からなる錯体を有機アルミニウム化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。
- 20

（3）無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体（ED2）を接触反応させる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および／または有機アルミニウム化合物と接触反応させてもよい。

(4) マグネシウム化合物、電子供与体 (ED2)、場合によってはさらに炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

5 (5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体 (ED2)、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。

(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。

15 (9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体 (ED2) からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体 (ED2) からなる錯体を有機アルミニウム化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

20 (11) マグネシウム化合物と、電子供与体 (ED2) と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体 (ED2) および／または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

(12) 還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化

合物とを、好ましくは電子供与体（ED2）の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

（13）（12）で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

5 （14）（11）または（12）で得られる反応生成物に、電子供与体（ED2）およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

（15）マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体（ED2）と、チタン化合物とを粉碎して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、またはマグネシウム化合物と電子供与体（ED2）とからなる錯化合物を、またはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉碎する工程を含んでもよい。また、粉碎後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機アルミニウム化合物またはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

10

15

（16）マグネシウム化合物を粉碎した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉碎時および／または接触・反応時に電子供与体（ED2）や、反応助剤を用いることが好ましい。

（17）上記（11）～（16）で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

20

（18）金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体（ED2）およびチタン化合物と接触させる方法。

（19）有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリー

ロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体（ED2）と反応させる方法。

(20) マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および／または電子供与体（ED2）とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。

(21) 還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属（アルミニウム）複合体を析出させ、次いで、電子供与体（ED2）およびチタン化合物を反応させる方法。

固体状チタン触媒成分（a）を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、例えばマグネシウム化合物 1 モル当り、チタン化合物は 0.01～1000 モル、好ましくは 0.1～200 モルの量で用いられる。必要に応じて用いられる電子供与体（ED2）はマグネシウム化合物 1 モル当り、0.01～5 モル、好ましくは 0.1～1 モルの量で用いられる。

このようにして得られる固体状チタン触媒成分（a）は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを含有している。

この固体状チタン触媒成分（a）において、ハロゲン／チタン（原子比）は約 2～200、好ましくは約 4～100 であり、電子供与体／チタン（モル比）は約 0.01～100、好ましくは約 0.2～10 であり、マグネシウム／チタン（原子比）は約 1～100、好ましくは約 2～50 であることが望ましい。

((b) 有機金属化合物触媒成分)

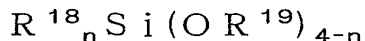
有機金属化合物触媒成分 (b) は、周期表第 13 族から選ばれる金属を含むものが好ましく、中でも、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、1 族元素とアルミニウムまたはホウ素との錯アルキル化合物などを好ましく挙げる事ができる。

有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、1 族元素とアルミニウムまたはホウ素との錯アルキル化合物としては、例えば上記有機金属触媒成分として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、周期表第 1 族元素とアルミニウムまたはホウ素との錯アルキル化合物を例示することができる。

(電子供与体 (ED3))

オレフィン重合触媒は、前記固体状チタン触媒成分 (a)、前記有機金属化合物触媒成分 (b) に加えて前記電子供与体 (ED2) および／または下記電子供与体 (ED3) を含んでもよい。

電子供与体 (ED3) としては、下記一般式で示される有機ケイ素化合物が挙げられる。



(式中、 R^{18} および R^{19} は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である)

トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジエトキシシラン、tert-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス 0-トリルジメトキシシラン、

ビス m-トリルジメトキシシラン、ビス p-トリルジメトキシシラン、
ビス p-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシ
ラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチル
ジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチ
5 ルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメ
トキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキ
シシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、
フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラ
ン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニ
10 ルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチル
トリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルト
リエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロル
トリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルト
リブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘ
15 キシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、
2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメト
キシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシ
シラン、メチルトリアリロキシ (allyloxy) シラン、ビニルトリス
(β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジ
20 メチルテトラエトキシジシロキサン、シクロペンチルトリメトキシ
シラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチ
ルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキ
シシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス (2-メチルシ
クロペンチル) ジメトキシシラン、ビス (2,3-ジメチルシクロペン

チル) ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなど。

これらのうち、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*tert*-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス *p*-トリルジメトキシシラン、*p*-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。

さらに、電子供与体 (ED3) として、2, 6-置換ピペリジン類 ; 2, 5-置換ピペリジン類 ; N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類 ; 1, 3-ジベンジルイミダゾリジン、1, 3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換メチレンジアミン類などの含窒素電子供与

体；トリエチルホスファイト、トリ *n*-プロピルホスファイト、トリ
イソプロピルホスファイト、トリ *n*-ブチルホスファイト、トリイソ
ブチルホスファイト、ジエチル *n*-ブチルホスファイト、ジエチルフ
ェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供
与体；2, 6-置換テトラヒドロピラン類、2, 5-置換テトラヒドロピラ
ン類などの含酸素電子供与体を用いることもできる。

上記のような電子供与体（ED3）は、1種単独または2種以上組み
合わせて用いることができる。

メタロセン系触媒

次にメタロセン触媒の一例について説明する。

末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるメタロセン触媒に制
限はないが、それ自体公知のメタロセン系触媒が挙げられる。公知
のメタロセン系触媒としては、チタン、バナジウム、クロム、ジル
コニウム、ハフニウムなどの遷移金属の化合物が挙げられ、使用条
件下で液状のものでも固体状のものでも使用することができる。ま
た、これらは単一化合物である必要はなく、他の化合物に担持され
ていてもよいし、他の化合物との均質混合物であってもよく、さら
に他の化合物との錯化合物や複化合物であってもよい。

それ自体公知のメタロセン触媒の中でも、上記のようなC₂対称
またはC₁対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物を使用す
ることが好ましい。

これらの化合物の中で、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-[2-エチル-
4-(1-ナフチル)インデニル]} ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチ
ルシリル-ビス {1-[2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル]}

ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリル-ビス {1-[2-*n*-プロ
 ピル-4-(1-ナフチル)インデニル]} ジルコニウムジクロリド、*rac*-
 ジメチルシリル-ビス {1-[2-*n*-プロピル-4-(9-フェナントリル)イン
 デニル]} ジルコニウムジクロリドなどの嵩高い置換基を有するメタ
 5 ロセン化合物を用いることがより好ましい。

前記のメタロセン化合物は単独で用いても2種類以上を組み合わ
 せて用いてもよく、前述の固体状チタン触媒成分(a)と組み合わ
 せて用いてもよい。

前記のメタロセン化合物は、前述の有機金属化合物触媒成分
 10 (b)と組み合わせて使用することができる。

以下にメタロセン触媒の一例について説明する。

メタロセン系触媒は、例えば

(c) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4
 族の遷移金属化合物(以下「メタロセン化合物(c)」と記載する
 15 ことがある。)と、

(d) 有機アルミニウムオキシ化合物と、

必要に応じて

(e) 粒子状担体と

から形成される。

20 [(c) メタロセン化合物]

メタロセン化合物(c)は、下記式(7)で表される。



式中、 M^3 は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的にはジル
 コニウム、チタンまたはハフニウムである。

L は遷移金属原子に配位する配位子であり、少なくとも 1 個の L はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む配位子以外の L は、炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、
5 トリアルキルシリル基、 SO_3R 基（ただし R はハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 8 の炭化水素基である。）、ハロゲン原子または水素原子であり、x は遷移金属原子の原子価を満たす数である。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む配位子としては、
10 例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチル
15 プロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが例示できる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリ
20 ル基などで置換されていてもよい。

上記一般式（7）で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を 2 個以上含む場合には、そのうち 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アル

キレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lとして
5 は、具体的に下記のようなものが挙げられる。

炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロ
10 ピル基、ブチル基などが例示され、

シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、

アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、

アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示さ
15 れる。

またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、

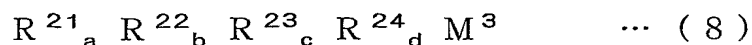
アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が例示される。

20 SO_3R で表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。

このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含むメタロセン化合物 (c) は、例えば遷移金属原子の原子価が 4 である場

合、より具体的には下記式（８）で示される。



式中、 M^3 は上記一般式（７）中の M^3 と同じ遷移金属原子であり、 R^{21} はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3R 基、ハロゲン原子または水素原子であり、 a は 1 以上の整数であり、 $a + b + c + d = 4$ である。

10 上記式（８）において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} のうち少なくとも 2 個例えば R^{21} および R^{22} がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であるメタロセン化合物が好ましく用いられる。

これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

また R^{23} および R^{24} はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3R 、ハロゲン原子または水素原子である。

以下に、 M^3 がジルコニウムであるメタロセン化合物について具体的な化合物を例示する。

ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジ

ルコニウムジブロミド、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トル
エンスルホナト)ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウ
ムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチ
レンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(イン
5 デニル)ジルコニウムジブロミド、エチレンビス(インデニル)ジメチ
ルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウ
ム、エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、
エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、
エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナ
10 ト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメ
タンスルホナト)、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)
ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル
-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シク
ロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジク
15 ロリド、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウ
ムジクロリド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニ
ル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシク
ロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス
(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメ
20 チルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチル
シリレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンス
ルホナト)、ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニ
ル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエ
ニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン

- ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジブロミド、ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) エチルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムメトキシクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (p-トルエンシルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルエチルシクロペンタジエニル)

ル) ジルコニウムジクロリド、ビス (プロピルシクロペンタジエニル)
ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルプロピルシクロペンタジエニル)
ジルコニウムジクロリド、ビス (ブチルシクロペンタジエニル) ジル
コニウムジクロリド、ビス (メチルブチルシクロペンタジエニル)
5 ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、ビス (トリメチルシクロ
ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (テトラメチルシク
ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ペンタメチルシ
クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ヘキシルシク
10 ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (トリメチルシリ
ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど。

なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は 1,
2-および 1, 3-置換体を含み、三置換体は 1, 2, 3-および 1, 2, 4-置換体
を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-、iso-、se
15 c-、tert-などの異性体を含む。

メタロセン化合物 (c) として、上記のようなジルコニウム化合
物中のジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置き換えた化合
物を用いることもできる。

これらの化合物は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ
20 て用いてもよい。また炭化水素またはハロゲン化炭化水素に希釈し
て用いてもよい。

メタロセン化合物 (c) としては、中心の金属原子がジルコニウ
ムであり、少なくとも 2 個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位
子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

((d) 有機アルミニウムオキシ化合物)

有機アルミニウムオキシ化合物 (d) としては、具体的に、従来公知のアルミノキサンおよび特開平 2-276807 号公報に開示されているようなベンゼン不溶性アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。

- 5 このような従来公知のアルミノキサンは、上述したような方法によって製造することができる。

((e) 粒子状担体)

- 必要に応じて用いられる粒子状担体 (e) として具体的に、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 Zn_2O 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ 4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂（有機担体）を用いることができる。これらのうち、 SiO_2 が好ましい。これらは、2 種以上組み合わせて用いることもできる。

- 15 メタロセン系触媒がメタロセン化合物 (c) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (d) と、粒子状担体 (e) とからなる固体状メタロセン系触媒である場合には、該固体状触媒は、従来公知の方法により、上記のようなメタロセン化合物 (c) および有機アルミニウムオキシ化合物 (d) を、粒子状担体 (e) に担持させて形成される。

- 20 また、固体状メタロセン系触媒は、メタロセン化合物 (c) および有機アルミニウムオキシ化合物 (d) とともに、下記のような有機アルミニウム化合物 (b-2) を粒子状担体 (e) に担持させて形成してもよい。

固体状メタロセン系触媒を調製するに際して、メタロセン化合物

(c) (遷移金属原子換算) は、粒子状担体 (e) 1 g 当たり、通常 0.001 ~ 1.0 ミリモル、好ましくは 0.01 ~ 0.5 ミリモルの量で、有機アルミニウムオキシ化合物 (d) は、通常 0.1 ~ 100 ミリモル、好ましくは 0.5 ~ 20 ミリモルの量で用いられる。

- 5 固体状メタロセン系触媒は、粒径が通常 1 ~ 300 μm 、好ましくは 10 ~ 100 μm である。

また固体状メタロセン系触媒は、上記のような触媒成分とともに、必要に応じて電子供与体、反応助剤などのオレフィン重合に有用な他の成分を含んでいてもよい。

- 10 なお本発明で用いられる固体状メタロセン系触媒は、上記のような固体状メタロセン系触媒に、オレフィンが予備重合されていてもよい。

上記のようなメタロセン系触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際しては、このメタロセン系触媒とともに、下記のような有機アル

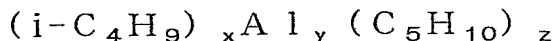
- 15 ルミニウム化合物 (b-2) を用いることもできる。

有機アルミニウム化合物 (b-2) として用いられ、また上記のような有機アルミニウムオキシ化合物 (d) の溶液を製造する際にも用いられる有機アルミニウム化合物 (b-2) としては、例えば上記有機金属触媒成分として例示した有機アルミニウム化合物と同様の有機
20 アルミニウム化合物 (但し、アルミノキサン類を除く。) を例示することができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウムが好ましく、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。

また有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソ

プレニルアルミニウムを用いることもできる。



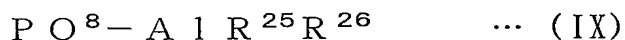
(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

これらは、2 種以上の組み合わせであってもよい。

- 5 なお有機アルミニウム化合物 (b-2) は、少量のアルミニウム以外の金属成分を含有していてもよい。

有機アルミニウム化合物 (b-2) は、メタロセン化合物 (c) および有機アルミニウムオキシ化合物 (d) とともに粒子状担体 (e) に担持させる場合には、固体状メタロセン系触媒 (遷移金属原子換
10 算) 1 モルに対して、通常 1 ~ 300 モル、好ましくは 2 ~ 200 モルの量で用いられる。

下記一般式 (IX) で表される末端修飾ポリオレフィン、例えば上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に製造される。



- 15 式中、 PO^8 は $CH_2=CHR^{27}$ で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である。 R^{27} は、炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子である。

20 このような $CH_2=CHR^{27}$ で示されるオレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、デセンなどが挙げられる。

R^{25} および R^{26} は、互いに同一でも異なってもよく炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子である。

炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、デシルなどが挙げられる。

P O⁸ は、重量平均分子量が 1,000 ～ 10,000,000 の範囲にあることが好ましい。また P O⁸ は、Mw / Mn が 2 以上、好ましくは
5 3 ～ 15、より好ましくは 4 ～ 14 の範囲にあることが望ましい。

上記一般式 (IX) で表される末端修飾ポリオレフィンの重合は、溶媒懸濁重合法、液体状オレフィンを溶媒とする懸濁重合法などによって行われる。

溶媒懸濁重合を実施する際には、重合溶媒として、重合不活性な
10 炭化水素を用いることができる。

この際用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、
15 トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、またはこれらの組み合わせが挙げられる。これらのうち、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

マグネシウム担持型チタン触媒系を用いる場合、重合系内においては、固体状チタン触媒成分 (a) またはその予備重合触媒は、重合容積 1 リットル当りチタン原子に換算して、通常は約 0.0001
20 ～ 50 ミリモル、好ましくは約 0.001 ～ 10 ミリモルの量で用いられる。有機金属化合物触媒成分 (b) は、該触媒成分 (b) 中の金属原子が、重合系中の固体状チタン触媒成分 (a) 中のチタン原

子 1 モルに対し、通常 1 ～ 2 0 0 0 モル、好ましくは 2 ～ 1 0 0 0
モルの量で用いられる。電子供与体 (ED3) は、有機金属化合物触媒
成分 (b) の金属原子 1 モルに対し、通常 0 . 0 0 1 モル～ 1 0 モル、
好ましくは 0 . 0 1 モル～ 5 モルの量で用いられる。

- 5 触媒としてメタロセン系触媒を用いる場合には、重合系内のメタ
ロセン化合物 (c) の濃度は、重合容積 1 リットル当り、通常 0 . 0
0 0 0 5 ～ 0 . 1 ミリモル、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ～ 0 . 0 5 ミリモ
ルの量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物 (d) は、メ
タロセン化合物 (c) 中の遷移金属原子 (M) に対するアルミニウ
ム原子 (A 1) のモル比 (A 1 / M) で、5 ～ 1, 0 0 0、好ましく
10 は 1 0 ～ 4 0 0 となるような量で用いられる。また有機アルミニウ
ム化合物 (b-2) が用いられる場合には、メタロセン化合物 (c) 中
の遷移金属原子 1 モルに対して、通常約 1 ～ 3 0 0 モル、好ましく
は約 2 ～ 2 0 0 モルとなるような量で用いられる。

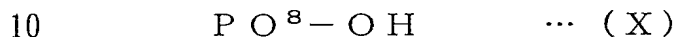
- 15 重合工程における、水素濃度はモノマー 1 モルに対して 0 ～ 0 . 0
1 モル、好ましくは 0 ～ 0 . 0 0 5 モル、より好ましくは 0 ～ 0 . 0
0 1 モルの量であることが好ましい。

- オレフィン重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または
気相重合法のいずれにおいても実施することができる。懸濁重合の
20 反応溶媒としては、前述の不活性溶媒を用いることもできるし、反
応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。重合温度
は、通常、7 0 ℃ 以上、好ましくは 8 0 ～ 1 5 0 ℃、より好ましく
は 8 5 ～ 1 4 0 ℃、特に好ましくは 9 0 ～ 1 3 0 ℃ の範囲であり、
圧力は、通常、常圧～ 1 0 M P a、好ましくは常圧～ 5 M P a に設

定される。重合は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができ、２段以上に分けて行う場合は、反応条件は同じであっても異なってもよい。

このようにして製造された上記一般式（IX）で表される末端修飾
5 ポリオレフィンは通常スラリーとして得られる。

次に、得られた末端修飾ポリオレフィンの $-A1R^{25}R^{26}$ 基を加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行い、次いで加溶媒分解することにより下記一般式（X）で表されるポリオレフィンを製造する。



式中、 PO^8 は前記と同様である。

また、加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物としては、酸素、オゾンなどが挙げられる。

上記のようにして得られた末端修飾ポリオレフィンの $-A1R^{25}R^{26}$
15 26 基と、官能基構造を有する化合物または加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応は、通常 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で、 $0 \sim 100$ 時間、好ましくは $0.5 \sim 50$ 時間行われる。

置換反応を行った後、加溶媒分解する際の温度は、通常 $0 \sim 10$
20 0°C 、好ましくは $10 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度であり、加溶媒分解時間は、 $0 \sim 100$ 時間、好ましくは $0.5 \sim 50$ 時間である。加溶媒分解に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、水などが挙げられる。

また、末端に水酸基を有するポリオレフィンは、片末端が不飽和

結合であるポリオレフィンと、13族元素を含む化合物、例えば有機アルミニウム化合物または有機ホウ素化合物とを反応させて、上記一般式（IX）で表される末端修飾ポリオレフィンとし、次いで上記のようにして末端を水酸基に変換することによっても製造することが5 できる。

片末端が不飽和結合であるポリオレフィン（末端不飽和ポリオレフィン）は、例えば上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に炭素原子数3～20のオレフィンを重合または共重合させて製造することができる。

10 炭素原子数3～20のオレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどが好ましく用いられる。特にプロピレンが最も好ましく用いられる。

15 オレフィン重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施することができる。重合形態としては、懸濁重合の反応形態を採ることが好ましく、この時の反応溶媒としては、不活性炭化水素溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。

20 この際用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、またはこれらの組み合

わせが挙げられる。これらのうち、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

触媒としてマグネシウム担持型チタン触媒系を用いて末端不飽和ポリオレフィンを製造する場合には、固体状チタン触媒成分（a）
5 またはその予備重合触媒は、重合容積1リットル当りチタン原子に換算して、通常は約0.001～100ミリモル、好ましくは約0.005～20ミリモルの量で用いられる。有機金属化合物触媒成分（b）は、該触媒成分（b）中の金属原子が、重合系中の固体状チタン触媒成分（a）中のチタン原子1モルに対し、通常約1～20
10 00モル、好ましくは約2～500モルとなるような量で用いられる。電子供与体（ED3）は、有機金属化合物触媒成分（b）の金属原子1モルに対し、通常0モル～10モル、好ましくは0モル～5モルの量で用いられる。

重合工程における、水素濃度は通常モノマー1モルに対して0～
15 0.25モル、好ましくは0～0.20モル、より好ましくは0～0.15の量である。

マグネシウム担持型チタン触媒系を用いた場合の重合温度は、通常約20～300℃、好ましくは約50～150℃の範囲であり、
重合圧力は、0.01～10MPa、好ましくは0.05～5MPa
20 の範囲である。

触媒としてメタロセン系触媒を用いて末端不飽和ポリオレフィンを製造する場合には、重合系内のメタロセン化合物（c）の濃度は、重合容積1リットル当り、通常0.00005～0.1ミリモル、好ましくは0.0001～0.05ミリモルの量で用いられる。有機ア

ルミニウムオキシ化合物（d）は、メタロセン化合物（c）中の遷移金属原子（M）に対するアルミニウム原子（A1）のモル比（ $A1/M$ ）で、5～1000、好ましくは10～400となるような量で用いられる。また有機アルミニウム化合物（b-2）が用いられる
5 場合には、メタロセン化合物（c）中の遷移金属原子1モルに対して、通常約1～300モル、好ましくは約2～200モルとなるような量で用いられる。

メタロセン系触媒を用いた場合の重合温度は、通常温度が－20～150℃、好ましくは0～120℃、さらに好ましくは0～10
10 0℃の範囲であり、重合圧力は0を超えて8MPa、好ましくは0を超えて5MPaの範囲である。

オレフィン重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行うこともできる。オレフィン重合では、オレフィ
15 ンの単独重合体を製造してもよく、また2種以上のオレフィンからランダム共重合体を製造してもよい。

このようにして得られた末端不飽和ポリオレフィンと13族元素を含む化合物を反応させて13族元素が結合した末端に変換する。なお、得られたポリオレフィンが、片末端に13族元素が結合した
20 ものと、片末端が不飽和結合末端であるものとの混合物である場合にも、必要に応じて、片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンの末端を13族元素が結合した末端に変換してもよい。

反応に用いられる13族元素を含む化合物は、前述の有機化合物触媒成分（IX）として例示した化合物の中から選ばれ、有機アルミ

ニウム化合物または有機ホウ素化合物として例示した化合物が好ましく用いられる。中でも、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライドまたは1つ以上の水素－ホウ素結合を有するホウ素化合物であることがより好ましく、有機アルミニウムとして
5 としてはジアルキルアルミニウムハイドライドが特に好ましく、有機ホウ素化合物としては 9-ボラビシクロ [3, 3, 1] ノナンが特に好ましい。

片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンと、13族元素を含む化合物との反応は、例えば以下のようにして行われる。

①末端がビニリデン基であるポリプロピレン 0.1～50 g と、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの 0.01～5 モル／リットル－オクタン溶液を 5～1000 ml とを混合し、0.5～6 時間還流させる。
10

②末端がビニリデン基であるポリプロピレン 0.1～50 g と、5～1000 ミリリットルの無水テトラヒドロフランと、0.1～50 ミリリットルの 9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナンの 0.05～10 モル／リットル－テトラヒドロフラン溶液とを混合し、20～65℃で0.5～24 時間攪拌する。
15

以上のようにして、片末端修飾ポリオレフィンが製造される。得られたポリオレフィンの片末端には13族元素が結合しており、該
20 13族元素はアルミニウムであることが好ましい。

(末端にリチウムまたはリン含有基を有するポリオレフィンの調製)

末端にリチウムまたはリン含有基を有するポリオレフィンの調製方法について、末端にリチウムを有するポリオレフィンの調製方法

を例に説明する。

末端にリチウムを有するポリオレフィン、上記末端に水酸基を有するポリオレフィンと、有機リチウム化合物とを反応させることにより得られる。末端に水酸基を有するポリオレフィンと、有機リチウム化合物との反応は、通常溶媒中で行われる。

有機リチウム化合物としては、ブチルリチウム、プロピルリチウム、エチルリチウム、メチルリチウムなどのアルキルリチウム；ブトキシリチウム、プロポキシリチウム、エトキシリチウム、メトキシリチウムなどのアルコキシリチウムなどが挙げられる。本発明においては、アルキルリチウムがより好ましく用いられる。

反応に用いる溶媒としては、不活性化炭化水素媒体として例示した炭化水素と同様のものが挙げられる。

末端に水酸基を有するポリオレフィンと、有機リチウム化合物とを反応させるに際し、有機リチウム化合物は、ポリオレフィン末端の水酸基 1 モルに対し、0.1～100 モル、好ましくは 0.2～10 モルの範囲で用いられる。反応温度は、通常 -100～100℃、好ましくは 0～80℃であり、反応時間は通常 0.1～48 時間、好ましくは 0.5～12 時間である。

上記末端に水酸基を有するポリオレフィンとの反応に用いられる有機リン化合物としては、トリス（ジメチルアミノ）{トリス（ジメチルアミノ）ホスホラニリデンアミノ}ホスホニウム、トリス（ジエチルアミノ）{トリス（ジエチルアミノ）ホスホラニリデンアミノ}ホスホニウム、ビス（ジメチルアミノ）ビス{トリス（ジメチルアミノ）ホスホラニリデンアミノ}ホスホニウム、ジメチル

アミノトリス { トリス (ジメチルアミノ) ホスホラニリデンアミノ } ホスホニウム、テトラキス { トリス (ジメチルアミノ) ホスホラニリデンアミノ } ホスホニウム、テトラキス { トリス (ホルホリノ) ホスホラニリデンアミノ } ホスホニウム、テトラキス { トリス (ピペリジノ) ホスホラニリデンアミノ } ホスホニウムなどのハロゲン化物であることが好ましく、塩化物であることがより好ましい。

有機リン化合物としては、カチオンの発生が容易であるものが好ましく、ホスホラニリデンアミノホスホニウムカチオンの発生が容易であるものがより好ましい。

10 なお末端のリン含有基は、前述の開環重合活性種としても好ましい。

本発明において R^8 の立体規則性を制御する場合は、末端にリチウムを有するポリオレフィンを使用することが好ましい。

15 このようにして下記一般式 (VIII) で表される末端にリチウムまたはリン含有基を有するポリオレフィンを製造する。



式中、 $P O^8$ は重量平均分子量が $1,000 \sim 10,000,000$ 、好ましくは $3,000 \sim 1,000,000$ 、より好ましくは $5,000 \sim 500,000$ であるポリオレフィンセグメントを示し、 $L P$ はリチウムまたはリン含有基を示す。またこの末端にリチウムまたはリン含有基ポリオレフィンは、 M_w / M_n が 2 以上、好ましくは 3 ~ 15、より好ましくは 4 ~ 14 の範囲にあることが望ましい。

(ブロック共重合体の製造)

本発明では、上記末端にリチウムまたはリン含有基を有するポリ

オレフィンの存在下に(メタ)アクリル酸エステルをアニオン重合させて、ポリオレフィンセグメントと(メタ)アクリル酸エステルセグメントとからなるポリオレフィン系ブロック共重合体を得る。

重合は溶媒と末端リチウムまたはリン含有基ポリオレフィンと(メタ)アクリル酸エステルとを混合するか、または末端にリチウムまたはリン含有基ポリオレフィンと液状の(メタ)アクリル酸エステルとを混合することにより行われる。末端にリチウムまたはリン含有基ポリオレフィンと溶媒と(メタ)アクリル酸エステルとを混合することによってアニオン重合活性種を形成させることができる。

10 溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）、モノグリム、ジグリムなどのエーテル系溶媒などが用いられる。これらの溶媒は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。中でも、芳香族炭化水素とエーテル系溶媒が好ましく用いられる。

(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸 2-メトキシエチル、メタクリル酸 2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルなどが挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステルは、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。(メタ)アクリル酸エステルの組み合わせとしては、アクリル酸エステルから選ばれる2種以上、メタク

リル酸エステルから選ばれる2種以上、アクリル酸エステルから選ばれる1種以上とメタクリル酸エステルから選ばれる1種以上との組み合わせが挙げられる。

また、重合に際してトリフェニルフォスフィン、 α, α' -ジピリジ
5 ル、ヘキサメチルホスホロアミド (HMPA)、四塩化チタン、アルキルリチウム、アルコキシリチウムなどのアニオン重合活性種の形成に有用な化合物を添加してもよい。

重合は、通常 $-100^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-80^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-70^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ の重合温度で、1分間 \sim
10 00時間、好ましくは10分間 \sim 300時間、より好ましくは15分間 \sim 150時間かけて実施される。この重合においては、末端Li
i ポリオレフィン、 $0.001 \sim 100$ モル/リットル、好ましくは $0.005 \sim 50$ モル/リットル、より好ましくは $0.01 \sim 10$
モル/リットル、さらに好ましくは $0.1 \sim 5$ モル/リットルの濃度
15 で使用される。また(メタ)アクリル酸エステルは、通常 $0.001 \sim 500$ モル/リットル、好ましくは $0.005 \sim 300$ モル/リットル、より好ましくは $0.01 \sim 150$ モル/リットルの濃度で使用される。

上記のような重合により立体規則性を有するポリ(メタ)アクリル
20 酸エステルセグメントを製造することが好ましい。すなわちトリアドシンジオタクティシティー (rr) が70%以上またはトリアドアイソタクティシティー (mm) が70%以上である立体規則性ポリ(置換アクリル酸エステル)が好ましい。

なおrrおよびmmは、サンプルをnitrobenzene- d_5 に溶解して、

$^1\text{H-NMR}$ を測定し、それぞれ0.85、1.05、1.25 ppm付近に検出されるrr、mr、mmのピーク面積の総和に対するrrのピーク面積またはmmのピーク面積の比率により求める。

5 以上のようにして、ポリオレフィンセグメント(PO^8)とポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントとが化学的に結合したブロック共重合体を含むポリマーを製造できるが、このポリマーが上記セグメント PO^8 とポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントとが化学的に結合したポリマーを含んでいるかどうかは、例えば得られたポリマーの分子量、有機溶媒への溶解度、または、分光学的解析によ
10 って判断することができる。すなわち、本発明の方法で得られるポリマーの分子量が上記末端にリチウムまたはリン含有基を有するポリオレフィンのセグメント PO^8 の分子量に対して高い値を示すこと、本発明の方法で得られるオレフィン系ブロック共重合体ポリマーのセグメント PO^8 に相当するポリマーと該ポリマーのアニオン重合によ
15 って製造されるポリマーのセグメントに相当するポリマーとの混合物が示す有機溶媒への溶解挙動が、本発明の方法で得られるオレフィン系ブロック共重合体の有機溶媒への溶解挙動とは異なっていること、または、本発明の方法で得られるオレフィン系ブロック共重合体の末端構造を $^{13}\text{C-NMR}$ で解析してセグメント PO^8 とアニ
20 オン重合によって製造されるポリマーのポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントとの化学的結合に由来するピークを検出することによって目的とするブロック共重合体が製造できたものと判断することができる。

接着用樹脂

以下、本発明に係る接着用樹脂について具体的に説明する。

本発明に係る接着用樹脂は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) から形成されている。オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) を接着用に用いる場合には、セグメント B¹ の重量平均分子量が通常
5 500未満、好ましくは50以上500未満、より好ましくは50
～450、特に好ましくは100～400であることが好ましい。
例えば、前記オレフィン系ブロック共重合体 (A-14) のような態様
が好まし。

またオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) からなる接着用樹脂と
10 しては、例えばホットメルト接着剤がある。

本発明に係るホットメルト接着剤組成物は、上記オレフィン系ブ
ロック共重合体 (A-1) と、粘着性付与樹脂 (B) とを含有している。

ホットメルト接着剤組成物に用いられるオレフィン系ブロック共
重合体 (A-1) のセグメント P O¹ の重量平均分子量は、通常2,00
15 0以上、好ましくは2,000～1,000,000、より好ましくは1
0,000～800,000、特に好ましくは50,000～500,0
00の範囲にあることが望ましい。

セグメント P O¹ としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -
オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合
20 体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合
体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系
重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの4-メチル-1-ペンテ
ン系重合体などが好ましい。

ホットメルト接着剤組成物に用いられるオレフィン系ブロック共

重合体 (A-1) の結合部 g^1 は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましく、特にエーテル結合であることが好ましい。

5 ホットメルト接着剤組成物に用いられるオレフィン系ブロック共
重合体 (A-1) のセグメント B^1 は、連鎖重合反応で得られる官能性
セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／または
ヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが
好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応または
10 イオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好まし
くはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメ
ントである。またセグメント PO^1 とセグメント B^1 とは、異なる重
合体からなるセグメントであることが好ましい。

セグメント B^1 を形成する繰返し単位としては、メチルメタクリレ
ート (MMA)、エチルメタクリレート (EMA)、ブチルメタク
15 リレート、ビニルアクリレート (VA)、ブチルアクリレート (B
A)、スチレン、アクリロニトリル、ビニルアセテートなどのラジ
カル重合性モノマーから導かれる繰返し単位；ラクトン類、ラクタ
ム類、2-オキサゾリン類、シクロエーテル類、例えば β -プロピオラ
クトン、 β -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコライド、
20 ラクチド、 ϵ -カプロラクトン、 α -ピロリドン、 γ -ブチロラクタム、
 ϵ -カプロラクタム、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、
エピクロロヒドリン、オキセタン、テトラヒドロフラン、オクタメ
チルシクロテトラシロキサンなどの開環重合性モノマーから導かれ
る繰返し単位が好ましく挙げられる。

このセグメント B¹ は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 500 ~ 1,000,000、より好ましくは 5,000 ~ 800,000、特に好ましくは 10,000 ~ 500,000 の範囲にあることが望ましい。

- 5 セグメント B¹ として好ましくは、スチレン単独重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体などのスチレン系重合体；酢酸ビニルエステル系重合体；アクリル酸エステル系重合体；メチルメタクリレート単独共重合体、エチルメタクリレート単独共重合体などのメタクリル酸エステル系重合体；ビニルホルムアミド系重合体；アクリルアミド系重合体、環状エステル系重合体；環状アミド系重合体；環状エーテル系重合体；オキサゾリン系重合体；含フッ素系重合体などからなるセグメントが挙げられる。
- 10

セグメント B¹ は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) に対して、好ましくは 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 1 ~ 90 重量%の量で含まれる。

15

ホットメルト接着剤組成物に用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のメルトフローレート (MFR ; ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) は、通常 0.01 ~ 800 g / 10 分、好ましくは 0.05 ~ 500 g / 10 分、さらに好ましくは 0.1 ~ 400 g / 10 分であることが望ましい。

20

上記範囲の分子量を有するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、粘着性、耐熱クリープ性、流動性に優れる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、良好な水性分散性と、

ポリオレフィンとのヒートシール性に優れる点から、セグメント P O¹ がポリエチレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリプロピレンまたはプロピレン・ α -オレフィン共重合体であり、セグメント B¹ がポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ
5 ビニルアルコールまたはポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)であることが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、ホットメルト用ベース樹脂として使用した際に、優れた粘着性と耐熱クリープ性のバランスを有する点で、セグメント P O¹ が結晶性ポリオレフィンであり、
10 セグメント B¹ がガラス転移温度が室温 (23℃) 以下の官能性セグメントであるブロック共重合体、または、セグメント P O¹ が結晶化度 30% 未満のポリオレフィンであり、セグメント B¹ が結晶性の官能性セグメントまたはガラス転移温度が 80℃ 以上の官能性セグメントであるブロック共重合体であることが好ましい。

15 上記結晶性ポリオレフィンとは、結晶化度 30% 以上のポリオレフィンである。結晶性ポリオレフィンの融点は、通常 80℃ 以上、好ましくは 100℃ 以上、さらに好ましくは 120℃ 以上である。このようなポリオレフィンの例としては、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体 (エチレン含量: 5 モル%
20 以下)、プロピレンと炭素原子数 4~20 の α -オレフィンとの共重合体 (炭素原子数 4~20 の α -オレフィン含量: 5 モル% 以下)、エチレン単独重合体、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体 (炭素原子数 3 以上の α -オレフィン含量: 5 モル% 以下) などが挙げられる。

ガラス転移温度が室温以下の官能性セグメントの例としては、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルまたは炭素原子数 4 ~ 20 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルの単独重合体、またはこれらの 2 種以上からなる共
5 重合体が挙げられる。ここで用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが挙げられる。これらの中でもブチルメタ
10 クリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。

また、ガラス転移温度が室温以下の官能性セグメントには本発明の目的を損なわない範囲内で、他のラジカル重合性モノマーが含ま
15 れていてもよい。ここで使用されるラジカル重合性モノマーとは、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アシルメタクリレートなどが例示される。

また、ガラス転移温度が室温以下のセグメントのその他の例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエンの重合体
20 を挙げることができる。

上記結晶化度 30 % 以下のポリオレフィンの例としては、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとの共重合体（炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィン含量：10 ~ 50 モル%）、プロピレンと炭素原子数 4 ~ 20 の α -オレフィンとの共重合体（炭素原子数 4 ~

20の α -オレフィン：10～50モル%）などが挙げられる。

上記結晶性の官能性セグメントの例としては、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクタムなどが挙げられる。

ガラス転移温度80℃以上の官能性セグメントの例としては、ア
5 クリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、
2-ヒドロキシエチルメタクリレートの単独重合体またはこれらの共
重合体などが挙げられる。

なおガラス転移温度および融点は、DSC法により測定でき、結
晶化度はX線回折法により求めることができる。

10 好ましいオレフィン系ブロック共重合体（A-1）の例として、より
具体的には、

セグメントP O¹ がホモポリプロピレン（結晶化度；30～60、
Mw；2,000～100万）であり、結合部g¹ がエーテル結合で
あり、セグメントB¹ がポリ（ブチルアクリレート）（ガラス転移温
15 度；-55～-45℃、Mw；2,000～100万）であるブロッ
ク共重合体、

セグメントP O¹ がエチレン・ブテンランダム共重合体（結晶化
度；0～25、ブテン含量：5～30モル%、Mw；2,000～1
00万）であり、結合部g¹ がエーテル結合であり、セグメントB¹
20 がポリスチレン（ガラス転移温度；100～120℃、Mw；50
0～100万）であるブロック共重合体などがある。

（粘着性付与剤（B））

ホットメルト接着剤組成物に用いられる粘着性付与剤（B）は、
ベースポリマーであるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）の溶融

時の粘度を調整し、ホットタック性やヌレ性を向上させるために配合されるものである。この粘着性付与剤（B）は、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）に配合して、加熱時に、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）のホットタックやヌレをよくすることができるものであれば、特に限定されない。

粘着性付与剤として具体的には、脂環族系水添タッキファイヤー、ロジン、変性ロジンまたはこれらのエステル化物、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族成分と芳香族成分の共重合石油樹脂、低分子量スチレン系樹脂、イソプレン系樹脂、アルキル、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂などが好適な粘着性付与剤として例示される。本発明では、これらの粘着性付与剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明に係るホットメルト接着剤組成物は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）と粘着性付与樹脂（B）とを含み、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）と粘着性付与樹脂（B）との合計量100重量部に対して、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）を10～90重量部、好ましくは20～85重量部、より好ましくは30～80重量部、粘着性付与樹脂（B）を90～10重量部、好ましくは80～15重量部、より好ましくは70～20重量部の量で含んでいる。

（その他の成分）

本発明のホットメルト接着剤組成物は、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲において、各種の添加剤、例えば軟化剤、安

定剤、充填剤、酸化防止剤、結晶核剤などを配合することができる。

例えばホットメルト接着剤組成物の熔融粘度を低下させ作業性を改善するために、ワックス類を配合することができる。使用されるワックス類としては、例えばパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの天然品；石油系ワックス、サゾールワックスなどの合成品；石炭系ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの合成品石油系ポリオレフィンワックスなどを使用することができる。さらに、合成品石油系ポリオレフィンワックスは、必要に応じて変性して使用することもできる。

- 10 結晶核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。結晶核剤としては、上述したような芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデンソルビトール、芳香族カルボン酸、ロジン系核剤などが例示される。

(ホットメルト接着剤組成物の調製)

- 15 本発明のホットメルト接着剤組成物は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）と粘着性付与樹脂（B）、および必要に応じて、前記各種の添加剤を、所定の配合割合でブラベンダーなどの混合機に供給し、加熱して熔融混合して、これを所望の形状、例えば粒状、フレーク状、棒状などに成形することによって調製することができる。
- 20

(用途)

本発明の組成物は、これを加熱熔融して、布、クラフト紙、アルミ箔、ポリエステルフィルムなどの被塗布体に、通常の方法によって塗布されて接着剤層を形成し、使用に供される。

また、本発明のホットメルト接着剤組成物は、ホットメルト接着剤に使用される他に、感圧接着剤、印刷インキ、塗料用の樹脂などにも使用することができる。

本発明に係るホットメルト接着剤組成物は、耐熱接着性、耐熱ク
5 リープ性に優れている。

成形体

本発明に係る成形体は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系ブロック共重合体（A-1）と該共重合体（A-1）以外の熱可塑性樹脂とを含む上記オレフィン重合体組成物（D）
10 からなる。またオレフィン系ブロック共重合体（A-1）は、組成の異なる2種以上のオレフィン系ブロック共重合体（A-1）を含んでいてもよい。

本発明に係る成形体には、建材・土木用成形体、自動車用内外装材またはガソリントank、電気・電子部品、医療・衛生用成形体、
15 雑貨成形体、環境崩壊性樹脂成形体、フィルムまたはシート、多層構造のフィルムまたはシートなどがある。以下これらについて順次説明する。

建材・土木用成形体

まず、本発明に係る建材・土木用成形体について説明する。

20 本発明に係る建材・土木用成形体は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D）から形成されている。

建材・土木用成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および建材・土木用成形体を形成するオレフィン系重合体組

成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント $P O^1$ は、重量平均分子量が通常 2,000 以上、好ましくは 2,000 ~ 10,000,000、より好ましくは 10,000 ~ 10,000,000、特に好ましくは 10,000 ~ 200,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント $P O^1$ としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・DMDT 共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・DMDT 共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ジエン共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ポリエン共重合体、エチレン・芳香族ビニル共重合体、エチレン・芳香族ビニル・共役ポリエン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

建材・土木用成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および建材・土木用成形体を形成するオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）の結合物 g^1 は、好ましくはエーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、特にエーテル結合であることが好ましい。

建材・土木用成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体

(A-1) および建材・土木用成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント B¹ は、連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。上記セグメント P O¹ とセグメント B¹ とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメント B¹ は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 500 ~ 1,000,000、より好ましくは 2,000 ~ 1,000,000、さらに好ましくは 5,000 ~ 1,000,000、特に好ましくは 10,000 ~ 200,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント B¹ は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) に対して、好ましくは 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 1 ~ 90 重量%の量で含まれることが好ましい。

建材・土木用成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および建材・土木用成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) は、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.0

5 ～ 1 0 0 g / 10 分、さらに好ましくは 0 . 0 5 ～ 8 0 g / 10 分であることが望ましい。

本発明に係る建材・土木用成形体は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) から形成され、このような成形体は、例えば床材、床タイル、床シート、遮音シート、断熱パネル、防振材、化粧シート、巾木、アスファルト改質材、ガスケット・シーリング材、ルーフィングシート、止水シートなどの建材・土木用として広範な分野において有用である。

これらの建材・土木用成形体は、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) などの製造方法と同様にしてカレンダー成形、押出し成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピング成形などにより製造することができる。

以下、本発明に係る建材・土木用成形体の好適な態様の例を数例示し、本発明をさらに詳細に説明する。

15 本発明に係る建材・土木用成形体が壁紙、床材 (床シート、床タイル)、遮音シート、化粧シート、ガスケット・シーリング材である場合には、熱可塑性樹脂 (C)、無機充填材、粘着付与剤などを含むオレフィン系重合体組成物 (D) から形成されることが好ましい。また、オレフィン系重合体組成物 (D) を発泡させたり、架橋発泡
20 させたりしてもよい。発泡、架橋発泡は、賦形後に行ってもよく、成形と同時に行ってもよい。

ここで用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) としては、セグメント P O¹ が、エチレン・環状オレフィン共重合体 (エチレン含量：1 ～ 9 9 重量%、Mw：5 × 1 0³ ～ 5 × 1 0⁶)、シンジオ

タクティックプロピレン・エチレン共重合体（プロピレン含量：50～99モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）、アタクティックプロピレン・エチレン共重合体（プロピレン含量：50～99モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）、エチレン・ α -オレフィン共重合体
5 （エチレン含量：1～99）モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体（エチレン含量：50～99モル％、プロピレン含量：1～50モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）、エチレン・プロピレン・DMDT共重合体（エチレン含量：50～98モル％、プロピレン含量：1～50モ
10 ル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・DMDT共重合体（エチレン含量：40～97モル％、環状オレフィン含量：1～20モル％、プロピレン含量：1～39モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）、またはエチレン・芳香族ビニル共重合体（エチレン含量：1～99）モル％、 M_w ： 5×10^3
15 ～ 5×10^6 ）であり、

結合部 g^1 が、エーテル結合であり、

セグメント B^1 が、スチレン単独重合体（ M_w ： $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）、メチルメタクリレート単独共重合体（ M_w ： $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）、またはスチレン・無水マレイン酸共重合体（スチレン
20 含量：50～99モル％、 M_w ： $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）であるものが好ましい。

セグメント PO^1 が上記に示したものである場合、成形体は、柔軟性に優れ、耐衝撃性、耐傷つき性にも優れる。また、セグメント B^1 が上記に示したものであると成形体は、耐熱性、充填材との親和性

などに優れる。さらにセグメント B¹ がエチレンオキサイド、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミドなど親水性を有する化合物の単独もしくは共重合体である場合、しっとりとした触感が得られる。

- 5 また、建材・土木用成形体が、壁紙、遮音シート、化粧シートなどである場合には、カレンダーまたは押出し成形によって得られたシートまたはフィルムに延伸を加え、穴あきフィルムにして通気性を良好にする場合もある。

- 10 本発明に係る建材・土木用成形体が防振材である場合には、熱可塑性樹脂 (C)、無機充填材、粘着付与剤などを含むオレフィン系重合体組成物 (D) であることが好ましい。また、このオレフィン系重合体組成物 (D) は、架橋して用いられることが好ましい。架橋によって強度、耐油性などが向上する。

- 15 ここで用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) としては、セグメント P O¹ が、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ジエン共重合体 (エチレン含量：50～97モル%、環状オレフィン含量：1～35モル%、プロピレン含量：1～45モル%、M_w：5×10³～5×10⁶)、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ポリエン共重合体 (エチレン含量50～97モル%、環状オレフィン含量：1～35モル%、プロピレン含量：1～45モル%、M_w：5×10³～5×10⁶)、エチレン単独重合体 (M_w：5×10³～5×10⁶)、エチレン・α-オレフィン共重合体 (エチレン含量：1モル%以上100モル%未満、M_w：5×10³～5×10⁶)、またはエチレン・芳香族ビニル・共役ポリエン共重合体
- 20

(エチレン含量：2～98モル％、芳香族ビニル含量：1～98モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$)であり、

結合部 g^1 がエーテル結合またはアミド結合であり、

セグメント B^1 がスチレン、メチルメタクリレート、無水マレイン酸、 ϵ -カプロラクタムなどの単独重合体または共重合体であるものが好ましい。

またセグメント B^1 が、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) に対して、1～99重量％の量で含まれることが好ましい。セグメント $P O^1$ が上記に示したものである場合、組成を適宜調整することにより動的粘弾性測定により測定される室温の $\tan \delta$ が0.2以上となり振動の吸収性に優れるとともに、靱性、強度にも優れる成形体
10 得られる。また、セグメント B^1 が上記に記したものであると、オレフィン系重合体組成物 (D) は充填材との親和性などに優れ、成形体は耐熱性などに優れる。

15 本発明に係る建材・土木用成形体が、アスファルト改質材である場合には、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) として、

セグメント $P O^1$ がエチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ジエン共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ポ
リエン共重合体 (エチレン含量：50～97モル％、環状オレフィン
20 含量：1～30モル％、プロピレン含量：1～40モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$)、またはエチレン・ α -オレフィン共重合体 (エチレン含量：1～99モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$) であり、

結合部 g^1 がエーテル結合またはアミド結合であり、

セグメント B^1 がスチレン、メチルメタクリレート、無水マレイン

酸、 ϵ -カプロラクタムなどの単独重合体または共重合体であるものを用いることが好ましい。

またセグメント B¹ がオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) に対して、1 ~ 99 重量%の量で含まれることが好ましい。セグメント
5 PO¹ が上記に示したものである場合、アスファルトとメルトブレンドするときの耐熱安定性に優れる。セグメント B¹ が上記に示したものであるとオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、アスファルトとの相溶性に優れる。さらにアスファルトを施工固化した後の強度、耐熱性が向上する。

- 10 本発明に係る建材・土木用成形体が、ガスケット・シーリング、ルーフィングシート、止水シートである場合には、熱可塑性樹脂 (C)、無機充填材などを含むオレフィン系重合体組成物 (D) から形成されることが好ましい。なお、フィングシート用および止水シートである場合には、このオレフィン系重合体組成物 (D) は、
15 架橋して用いられることが好ましい。架橋によって強度、耐油性などが向上しさらに耐ピンホール性、耐突き刺し性が向上する。また、ガスケット・シーリングである場合には、このオレフィン系重合体組成物 (D) は、架橋発泡させて用いられることが好ましい。さらに、これらのオレフィン系重合体組成物 (D) を、溶液状として布
20 などに含浸させた後、溶媒を蒸発させてガスケット・シーリング、ルーフィングシート、止水シートとして用いることもできる。

ここで用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) としては、セグメント PO¹ がエチレン・ α -オレフィン・共役ジエン共重合体、エチレン・ α -オレフィン・共役ポリエン共重合体 (エチレン含

量：50～98モル％、 α -オレフィン含量：1～48モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ポリエン共重合体（エチレン含量：50～97モル％、環状オレフィン含量：1～30モル％、プロピレン含量：1～40モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）、またはエチレン・芳香族ビニル・共役ジエン共重合体（エチレン含量：50～98モル％、芳香族ビニル含量：1～30モル％、 M_w ： $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ ）であり、結合部 g^1 がエーテル結合またはアミド結合であり、セグメント B^1 がスチレン、メチルメタクリレート、無水マレイン酸、 ϵ -カプロラクタムなどの単独重合体または共重合体であるものが好ましい。

またセグメント B^1 がオレフィン系ブロック共重合体（A-1）に対して、1～99重量％の量で含まれることが好ましい。

本発明に係る建材・土木用成形体は、建材・土木用途に求められる種々の要求を満たす。

自動車内外装材およびガソリントank

次に、本発明に係る自動車内外装材およびガソリントankについて説明する。

本発明に係る自動車内外装材およびガソリントankは、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D）からなる。

自動車内外装材、ガソリントankを形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および自動車内外装材、ガソリントankを形成するオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロッ

ク共重合体 (A-1) のセグメント P O¹ は、重量平均分子量が通常 2,000 以上、好ましくは 2,000 ~ 10,000,000、より好ましくは 10,000 ~ 1,000,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント P O¹ としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・DMDT 共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・DMDT 共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ジエン共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ポリエン共重合体、エチレン・芳香族ビニル共重合体、エチレン・芳香族ビニル・共役ポリエン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

このようなセグメント P O¹ のうち、 α -オレフィン系重合体が好ましく、エチレン系重合体およびプロピレン系重合体から選ばれることがより好ましく、プロピレン系重合体であるのが特に好ましい。

プロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体、プロピレンと 10 モル % 程度までの量のエチレンおよび／または炭素原子数 4 以上の α -オレフィン重合体との共重合体が挙げられ、このようなポリオレフィンセグメントを有するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、特に自動車用内外装材用途に好適である。

また、エチレン系重合体としては、エチレン単独重合体、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体としては、エチレン/ α -オレフィンのモル比が、100/0～50/50 程度
 5 であるのが特に好ましく、このようなポリオレフィンセグメントを有するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、特にガソリントank用途に好適である。また、エチレンと必要に応じて炭素原子数 3 以上の α -オレフィン、および環状オレフィンの共重合体も挙げることができ、このようなポリオレフィンセグメントを有するオレフィ
 10 ン系ブロック共重合体 (A-1) は、特に自動車内装材の用途に好適である。

セグメント P O¹ がプロピレン系重合体である場合には、

下記式 (9) により求められる立体規則性指標 $[M_5]$ の値が 0.970～0.995 であり、

15 下記式 (10) により求められる立体規則性指標 $[M_3]$ の値が 0.0020～0.0050 であることが望ましい。

$$[M_5] = \frac{[P m m m m]}{[P w]} \quad \dots (9)$$

20 (式 (9) 中、 $[P m m m m]$ は、プロピレン単位が 5 単位連続してアイソタクチック結合した部位における第 3 単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、 $[P w]$ は、プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度である。)

$$[M_3] = \frac{[Pmmrm] + [Pmrmr] + [Pmrrr] + [Prmrr] + [Prmmr] + [Prrrr]}{[Pw]} \quad \dots (10)$$

(式中、

[Pmmrm] : プロピレン単位を $\begin{array}{c} \text{—} \end{array}$ で表したときに、 $\begin{array}{c} \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \end{array}$
で示される構造を有するプロピレン単位 5 連鎖中の第 3 単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

[Pmrmr] : プロピレン単位を $\begin{array}{c} \text{—} \end{array}$ で表したときに、 $\begin{array}{c} \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \end{array}$
で示される構造を有するプロピレン単位 5 連鎖中の第 3 単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

[Pmrrr] : プロピレン単位を $\begin{array}{c} \text{—} \end{array}$ で表したときに、 $\begin{array}{c} \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \end{array}$
で示される構造を有するプロピレン単位 5 連鎖中の第 3 単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

[Prmrr] : プロピレン単位を $\begin{array}{c} \text{—} \end{array}$ で表したときに、 $\begin{array}{c} \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \end{array}$
で示される構造を有するプロピレン単位 5 連鎖中の第 3 単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

[Prmmr] : プロピレン単位を $\begin{array}{c} \text{—} \end{array}$ で表したときに、 $\begin{array}{c} \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \end{array}$
で示される構造を有するプロピレン単位 5 連鎖中の第 3 単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

[Prrrr] : プロピレン単位を $\begin{array}{c} \text{—} \end{array}$ で表したときに、 $\begin{array}{c} \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \end{array}$
で示される構造を有するプロピレン単位 5 連鎖中の第 3 単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

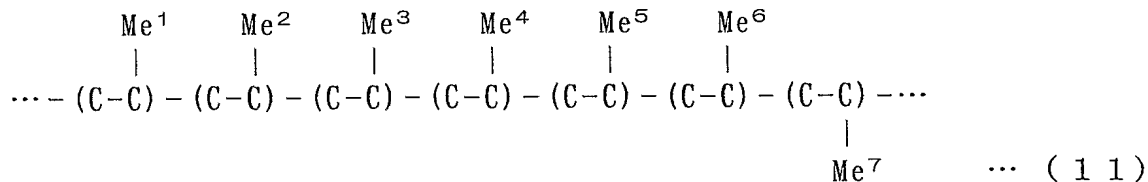
[Pw] : プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度である。)

このプロピレン成分の立体規則性指標 $[M_5]$ は、 ^{13}C -NMR スペクトルにおける P_{mmmm} 、 P_w 、 $S_{\alpha r}$ 、 $S_{\alpha\delta^+}$ 、 $T_{\delta^+\delta^+}$ の吸収強度から上記式 (9) により求められ、

立体規則性指標 $[M_3]$ は、 ^{13}C -NMR スペクトルにおける P_{mmr} 、 P_{mrmm} 、 P_{mrrr} 、 P_{rrmr} 、 P_{rrmm} 、 P_{rrrr} 、 P_w 、 $S_{\alpha r}$ 、 $S_{\alpha\delta^+}$ 、 $T_{\delta^+\delta^+}$ の吸収強度から上記式 (10) により求められる。

上記のようなポリプロピレンの立体規則性の評価に用いられる立体規則性指標 $[M_5]$ および $[M_3]$ について具体的に説明する。

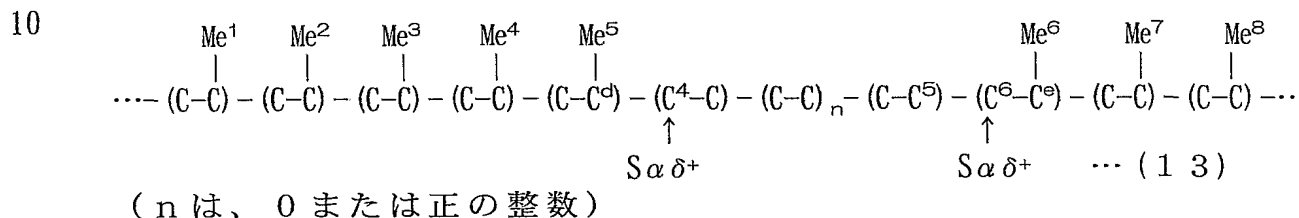
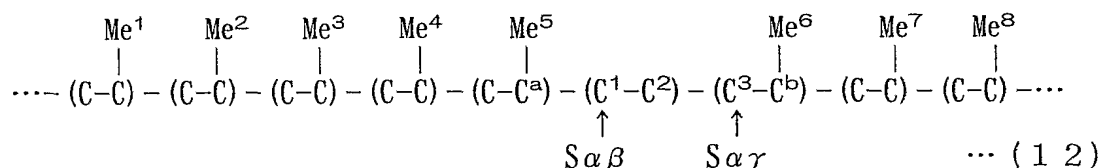
ポリプロピレンがプロピレンの単独重合体である場合、例えば下記式 (11) のように表すことができる。



ここで、
 プロピレン単位 $-(\text{C}-\overset{\text{Me}}{\underset{|}{\text{C}}})-$ を \lceil と略記し $\lceil \lceil$ を m (meso)、
 $\lceil \rfloor$ を r (rasemo) としたときに $\lceil_m \lceil_m \lceil_m \lceil_m$ で表される
 プロピレン単位 5 連鎖中の 3 単位目のメチル基 (例えば Me^3 、 Me^4) に由来する ^{13}C -NMR スペクトルにおける吸収強度を P_{mmmm} と
 し、プロピレン単位中の全メチル基 (Me^1 、 Me^2 、 Me^3) に由来する吸収強度を P_w とすると、上記式 (11) で表される立体規則性は、
 P_{mmmm} と P_w との比、すなわち上記式 (9) から求められる値 $[M_5]$ により評価することができる。

また、沸騰ヘプタン不溶成分がプロピレン単位以外の他のオレフ

- インから誘導される構成単位、例えばエチレン単位を少量含む場合、該不溶成分は、例えば下記式（１２）または（１３）のように表すことができる。なお式（１２）は、プロピレン単位連鎖中に１個のエチレン単位が含まれる場合を示し、式（１３）は、プロピレン単位連鎖中に、２個以上のエチレン単位からなるエチレン単位連鎖が含まれる場合を示している。



- このような場合、プロピレン単位５連鎖中の３単位目のメチル基以外のメチル基（上記式（１２）、（１３）では、 Me^4 、 Me^5 、 Me^6 および Me^7 ）に由来する吸収強度は立体規則性を評価する際、原理的に除外すべきものである。しかしこれらのメチル基の吸収は他のメチル基の吸収と重なって観測されるため、定量することは困難である。

- そこで、プロピレン系重合体が式（１２）で示されるような場合には、エチレン単位中の２級炭素であって、プロピレン単位中の３級炭素（ C^a ）と結合している２級炭素（ C^1 ）に由来する ^{13}C -NMR スペクトルにおける吸収強度（ $S_{\alpha\gamma}$ ）、およびプロピレン単位中の２級炭素であって、エチレン単位中の２級炭素（ C^2 ）と結合してい

る 2 級炭素 (C^3) に由来する吸収強度 ($S_{\alpha\gamma}$) を用いてこれを除外する。

すなわち、主鎖中の 2 級炭素であって、該 2 級炭素 (C^1 または C^3) から最も近い 2 個の 3 級炭素のうち、一方 (C^a または C^b) が α 位
5 にあり、他方 (C^b または C^a) が γ 位にあるような 2 級炭素に由来する吸収強度 ($S_{\alpha\gamma}$) を 2 倍したものを P_w から引くことにより、プロピレン単位 5 連鎖中の 3 単位目のメチル基以外のメチル基 (Me^4 、 Me^5 、 Me^6 および Me^7) に由来する吸収強度を除外する。

また、プロピレン系重合体が式 (13) で示されるような場合は、
10 2 個以上のエチレン単位からなるエチレン単位連鎖中の 2 級炭素であって、プロピレン単位中の 3 級炭素 (C^d) と結合している 2 級炭素 (C^4) に由来する ^{13}C -NMR スペクトルにおける吸収強度 ($S_{\alpha\delta+}$)、およびプロピレン単位中の 2 級炭素であって、2 以上のエチレン単位連鎖中の 2 級炭素 (C^5) と結合している 2 級炭素 (C
15 6) に由来する吸収強度 ($S_{\alpha\delta+}$) を用いてこれを除外する。

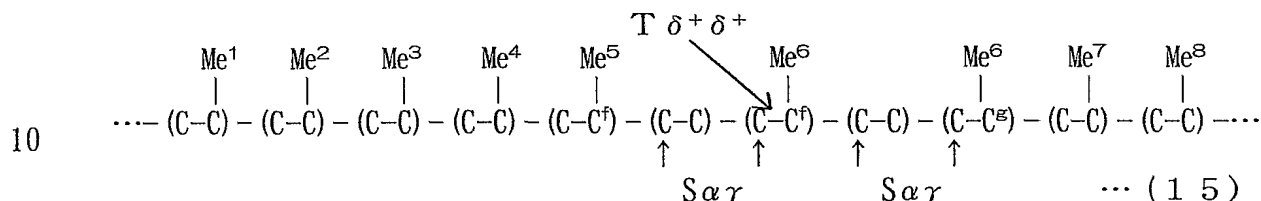
すなわち、主鎖中の 2 級炭素であって、該 2 級炭素 (C^4 または C
 6) から最も近い 2 個の 3 級炭素のうち、一方 (C^d または C^e) が α 位
位にあり、他方 (C^e または C^d) が δ 位または δ 位より離れた位置
にあるような 2 級炭素に由来する吸収強度 ($S_{\alpha\delta+}$) を 2 倍したも
20 のを P_w から引くことにより、プロピレン単位 5 連鎖中の 3 単位目のメチル基以外のメチル基 (Me^4 、 Me^5 、 Me^6 および Me^7) に由来する吸収強度を除外する。

したがって、上記式 (12)、(13) で表されるプロピレン系重合体の立体規則性は、下記式 (14) から求められる値により評価す

ることができる。

$$\frac{[P_{mmmm}]}{[P_w] - 2([S_{\alpha\gamma}] + [S_{\alpha\delta^+}])} \quad \dots (14)$$

- 5 さらに、プロピレン系重合体が少量のエチレン単位を含み、かつ、エチレン単位連鎖中に1個のプロピレン単位が含まれる場合には、例えば下記式(15)のように表すことができる。



- このような場合、上記(14)式をそのまま適用すると、除外すべきメチル基が5個(Me^4 、 Me^5 、 Me^6 、 Me^7 および Me^8)であるにもかかわらず、 $S_{\alpha\gamma}$ または $S_{\alpha\delta^+}$ に該当するメチル基が4個あるため、プロピレン単位5連鎖中の中央のメチル基以外のメチル基を、
- 15 3個多く除外することになるため、さらに補正が必要となる。

- そこでエチレン単位連鎖中に含まれるプロピレン単位中の3級炭素に由来する ^{13}C -NMRスペクトルにおける吸収強度を用いてこれを補正する。すなわち、主鎖中の3級炭素であって、該3級炭素から最も近い2個の3級炭素(C^f 、 C^g)のうち、一方(C^f)が δ 位または δ 位より離れた位置にあり、他方(C^g)が δ 位または δ 位より離れた位置にあるような3級炭素(C^7)に由来する吸収強度($T \delta^+ \delta^+$)を3倍したものを P_w に加えることによりこれを補正する。
- 20

したがって、プロピレン系重合体の立体規則性は、上記式(9)

により求めた立体規則性指標 $[M_5]$ の値により評価することができる。

なお、(14) 式は (9) 式と異なるものではなく、(9) 式の特
殊なケースと位置づけられる。なお、プロピレン単位以外の構成単
5 位単位によっては、上記の補正が不要となる場合もある。

また立体規則性指標 $[M_3]$ を求める上記式 (10) 中、 $[Pmmrm]$ 、
 $[Pmrmr]$ 、 $[Pmrrr]$ 、 $[Prmrr]$ 、 $[Prmmr]$ 、 $[Prrrr]$ は、
プロピレン単位連鎖中における 5 個の連続するプロピレン単位のメ
チル基のうち、3 個が同一方向、2 個が反対方向を向いた構造（以
10 下「 M_3 構造」ということがある）を有するプロピレン単位 5 連鎖中
の第 3 単位目のメチル基に由来する吸収強度を示している。すなわ
ち上記 (10) により求められる立体規則性指標 $[M_3]$ の値は、プ
ロピレン単位連鎖中における M_3 構造の割合を示している。

本発明において、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のポリオ
15 レフィンセグメントを形成するプロピレン系重合体は、上記式
(9) により求められる立体規則性指標 $[M_5]$ の値が通常 0.97
0 ~ 0.995 の範囲にあり、上記式 (10) により求められる立体
規則性指標 $[M_3]$ の値が 0.0020 ~ 0.0050 の範囲にあるた
め、極めて長いメソ連鎖 (α -メチル炭素が同一方向に向いているプ
20 ロピレン単位連鎖) を有している。

この $[M_3]$ の値は、好ましくは 0.0023 ~ 0.0045、より
好ましくは 0.0025 ~ 0.0040 である。

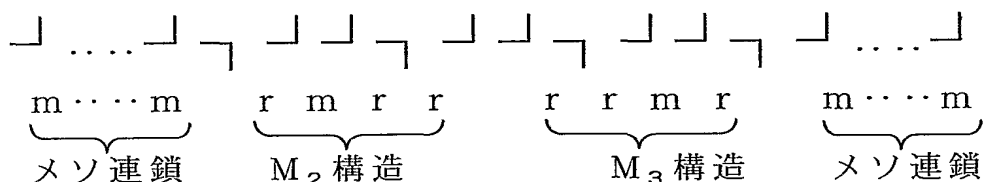
一般にプロピレン系重合体は、立体規則性指標 $[M_3]$ の値が小さ
い方がメソ連鎖が長い。しかし立体規則性指標 $[M_5]$ の値が極めて

大きく、立体規則性指標 $[M_3]$ の値が非常に小さい場合には、立体規則性指標 $[M_5]$ の値がほぼ同じであれば立体規則性指標 $[M_3]$ の値が大きい方がメソ連鎖が長くなる場合がある。

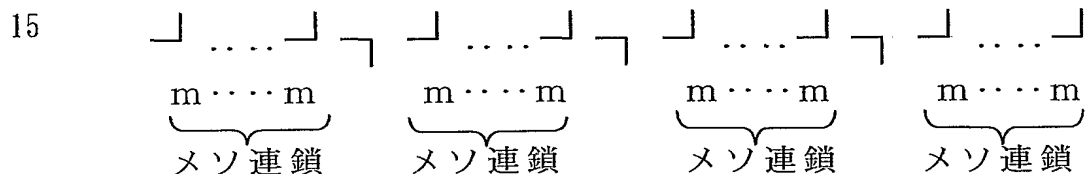
例えば下記に示すような構造 (s 1) を有するポリプロピレンと、

- 5 構造 (s 2) を有するポリプロピレンとを比較すると、 M_3 構造を有する構造 (s 1) で表されるポリプロピレンは、 M_3 構造を有しない構造 (s 2) で表されるポリプロピレンに比べ長いメソ連鎖を有している。(ただし下記構造 (s 1)、構造 (s 2) は、いずれも 1 0 0 3 単位のプロピレン単位からなるものとする)

10 構造 (s 1)



構造 (s 2)



- 上記構造 (s 1) で表されるポリプロピレンの立体規則性指標 $[M_5]$ の値は 0.986 であり、上記構造 (s 2) で表されるポリプロピレンの立体規則性指標 $[M_5]$ の値は 0.985 であり、構造 (s 1) で表されるポリプロピレンおよび構造 (s 2) で表されるポリプロピレンの立体規則性指標 $[M_5]$ の値は、ほぼ等しい値である。しかしながら、 M_3 構造を有する構造 (s 1) で表されるポリプロピレンで

は、メソ連鎖に含まれるプロピレン単位は、平均 4 9 7 単位であり、
M₃ 構造を含有しない構造 (s 2) で表されるポリプロピレンでは、
メソ連鎖に含まれるプロピレン単位は、平均 2 5 0 単位となる。す
なわち、立体規則性指標 [M₅] の値が極めて大きいポリプロピレン
5 5 では、プロピレン単位連鎖中に含まれる r (racemo) で示される構
造の割合が極めて小さくなるので、r (racemo) で示される構造が
集中して存在するポリプロピレン (M₃ 構造を有するポリプロピレ
ン) は、r (racemo) で示される構造が分散して存在するポリプロ
ピレン (M₃ 構造を有しないポリプロピレン) より長いメソ連鎖を有
10 することになる。

上記のような立体規則性指標値 [M₅] および [M₃] は、下記の
ように測定される ¹³C-NMR の各々の構造に基づくピーク強度また
はピーク強度の総和とから求めることができる。

¹³C-NMR の測定には、まず、オレフィン系ブロック共重合体
15 (A-1) 0.35 g をヘキサクロロブタジエン 2.0 ml に加熱溶解さ
せる。この溶液をグラスフィルター (G 2) で濾過した後、重水素
化ベンゼン 0.5 ml を加え、内径 10 mm の NMR チューブに装入
し、日本電子製 GX-500 型 NMR 測定装置を用い、120℃で ¹³
C-NMR 測定を行う。積算回数は 10,000 回以上である。

20 以上詳述したような、セグメント PO¹ を有するオレフィン系ブロ
ック共重合体 (A-1) またはオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)
を含有するオレフィン系重合体組成物 (D) からなる、本発明の自
動車内外装材およびガソリントank は、剛性および耐衝撃性に優れ
るため好ましい。

自動車内外装材、ガソリントankを形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および自動車内外装材、ガソリントankを形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) の結合部 g^1 は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテル結合であることが好ましい。

自動車内外装材、ガソリントankを形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および自動車内外装材、ガソリントankを形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント B^1 は、連鎖重合反応で得られ、重量平均分子量が 500 以上である官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。上記セグメント PO^1 とセグメント B^1 とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメント B^1 は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 500 ~ 1,000,000、より好ましくは 2,000 ~ 1,000,000 の範囲にあることが望ましい。

このようなセグメント B^1 としては、不飽和炭化水素および／またはヘテロ原子を含むセグメントであって、ラジカル反応または開環

反応で得られるセグメントであることが好ましく、中でもスチレン系重合体、酢酸ビニルエステル系重合体、アクリル酸エステル系重合体、メタクリル酸エステル系重合体、ビニルホルムアミド系重合体、アクリルアミド系重合体、環状エステル系重合体、環状アミド系重合体、環状エーテル系重合体、オキサゾリン系重合体、含フッ素系重合体から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

このようなセグメントB¹を有するオレフィン系ブロック共重合体を含む本発明の自動車内外装材およびガソリントankは、剛性および耐油性に優れるため好ましい。

10 セグメントB¹は、オレフィン系ブロック共重合体(A-1)に対して、好ましくは0.01～99.99重量%、好ましくは1～99重量%、より好ましくは1～95重量%の量で含まれることが好ましい。

自動車内外装材、ガソリントankを形成するオレフィン系ブロック共重合体(A-1)および自動車内外装材、ガソリントankを形成するオレフィン系重合体組成物(D)に含まれるオレフィン系ブロック共重合体(A-1)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238、230℃、荷重2.16kg)は、通常0.01～200g/10分、好ましくは0.05～100g/10分、さらに好ましくは0.05～80g/10分であることが望ましい。

20 このようなオレフィン系ブロック共重合体(A-1)のうち、セグメントP O¹が α -オレフィン系重合体、中でもプロピレン系重合体であって、セグメントB¹が(メタ)アクリル酸エステルであるものは、特に自動車内外装材用途に好ましく用いられる。また、セグメントP O¹がエチレン系重合体であって、セグメントB¹が(メタ)アクリ

ル酸エステルであるものは、特にガソリントank用途に好ましく用いられる。さらに、セグメント P O¹ がエチレン・ α -オレフィン共重合体であって、セグメント B¹ が芳香族ビニル化合物共重合体であるものは、特にガソリントank用途に好ましく用いられる。またさらに、セグメント P O¹ がエチレンと必要に応じて炭素原子数 3 以上の α -オレフィンと、環状オレフィンとの共重合体であって、セグメント B¹ が芳香族ビニル化合物共重合体であるものは、特にマッドガードなどの用途に好ましく用いられる。

本発明の自動車内外装材およびガソリントankが、オレフィン系重合体組成物 (D) である場合には、剛性、耐衝撃性、耐油性および表面高度に優れるため好ましい。

またオレフィン系重合体組成物 (D) からなる自動車内外装材としては、例えばバンパー、サイドモール、ミラーカバー、マッドガード、コンソールボックスなどが挙げられる。

15 本発明の自動車用内外装材およびガソリントankは、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) を公知の方法により成形して製造することができる。このうち、自動車内外装材の成形方法としては、射出成形、押出成形、中空成形が特に好ましく、また、ガソリントankの成形方法としては、
20 ブロー成形が特に好ましい。

本発明によれば剛性、耐衝撃性、耐油性、耐熱性および耐傷つき性にバランスよく優れた自動車内外装材およびガソリントankを提供することができる。

電気・電子部品

次に、本発明に係る電気・電子部品について説明する。

本発明に係る電気・電子部品は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D）から形成されている。

- 5 電気・電子部品を形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および電気・電子部品を形成するオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント P O¹ は、重量平均分子量が通常 2,000 以上、好ましくは 2,000 ~ 10,000,000、より好ましくは 10,000 ~ 10,000,000、特に好ましくは 10,000 ~ 200,000 の範囲にあることが望ましい。

- 15 セグメント P O¹ としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

- 20 電気・電子部品を形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および電気・電子部品を形成するオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）の結合部 g¹ は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテル結合であることが好ましい。

電気・電子部品を形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および電気・電子部品を形成するオレフィン系重合体組成物（D）

に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント B¹ は、連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。セグメント P O¹ とセグメント B¹ とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメント B¹ は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 500 ~ 1,000,000、より好ましくは 2,000 ~ 1,000,000、さらに好ましくは 5,000 ~ 1,000,000、特に好ましくは 10,000 ~ 200,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント B¹ は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) に対して、好ましくは 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 1 ~ 90 重量%の量で含まれることが好ましい。

電気・電子部品を形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および電気・電子部品を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のメルトフローレート (MFR ; ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) は、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 100 g/10 分、さらに好ましくは 0.05 ~ 80 g/10 分であること

が望ましい。

本発明に係る電気・電子部品は、種々の方法で成型される種々の電気・電子部品用材料として広範な分野において有用である。

例えば電線の電気絶縁材料として用いる電線用被覆材、電子部品
5 処理用器材としての磁気記録媒体、磁気記録媒体のバインダー、電気回路の封止材、家電用素材、電子レンジ用容器などの容器用器材、電子レンジ用フィルム、高分子電解質基材、導電性アロイ基材などに用いることができる。

また、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、
10 コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、光コネクタ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶ディスプレイ部品、FDDキャリッジ、FDDシャー
15 シ、HDD部品、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品にも用いることができる。

さらに、テレビ部品などのVTR部品、アイロン、ヘアドライ
ヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レー
20 ザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などの家電製品の部品、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、電磁シールド材、スピーカーコーン材、スピーカー

用振動素子などにも用いることができる。

これらの本発明に係る電気・電子部品は、使用する用途に応じて、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）などの製造方法と同様にしてカレンダー成形、押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピング成形などによって製造することができる。

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からなる射出成形体は帯電しにくく、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐摩耗性などに優れており、家電製品のハウジング、容器などに幅広く用いることができる。

10 以下、本発明のオレフィン系ブロック共重合体（A-1）を用いた電気・電子部品の例を列記するが、本発明はこれらに限られるものではない。

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）を電線被覆用材料として用いる場合は、押し出し成形などで成形することが好ましい。ここで
15 用いるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）としては、例えばセグメント P O¹が、 α -オレフィン系共重合体であることが好ましく、このような α -オレフィン系共重合体としては、例えばプロピレン系重合体、中でもシンジオタクティックポリプロピレン重合体（Mw：10,000～1,000,000）またはエチレンと環状オレフィン
20 ンと必要に応じて炭素原子数3以上の α -オレフィンとの共重合体（エチレン含量：1～99モル%、 α -オレフィン含量：0～50モル%、環状オレフィン含量：1～50モル%、Mw：10,000～1,000,000）が好ましい。前記炭素原子数3以上の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテンが好ましい。前記シンジオタク

ティックポリプロピレンは、49モル%以下の他の α -オレフィンと共重合されていてもよい。また、前記式(I)中、結合部 g^1 はエーテル結合、セグメント B^1 は(メタ)アクリル酸エステル重合体($M_w: 500 \sim 1,000,000$)または芳香族ビニル化合物重合体(5 $M_w: 500 \sim 1,000,000$)であることが好ましく、例えば該(メタ)アクリル酸エステル重合体としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)が挙げられ、芳香族ビニル化合物の重合体としては、ポリスチレンが挙げられる。セグメント PO^1 が上記に示すようにシンジオタクティックポリプロピレンである場合、高い耐電圧10 特性を示す。また、セグメント PO^1 がエチレン・プロピレン・環状オレフィン共重合体である場合は成形性に優れるとともに、形状記憶性に優れた電線被覆用素材が得られる。セグメント B^1 がポリメチルメタクリレートまたはポリスチレンの場合、成形性に優れるとともに、耐熱性、無機充填材との接着性にも優れるため、破断点伸び15 に優れた電線被覆用材料が得られる。これらのオレフィン系ブロック共重合体は通常単独で用いてもよいし、水酸化マグネシウムなどの無機充填材またはビニルトリメトキシシランなどの架橋剤と併用して用いることができる。本発明においては、水酸化マグネシウムなどの無機充填材、ビニルトリメトキシシランなどの架橋剤と併用20 して用いることが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体(A-1)を冷蔵庫などのガasket用の材料として用いる場合は、押出成形、異形押出成形、発泡成形などで成形することが好ましい。ここで用いるオレフィン系ブロック共重合体(A-1)としては、例えばセグメント PO^1 が、エチレ

ン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（エチレン含量：50～98モル％、 α -オレフィン含量：1～49モル％、 M_w ：10,000～1,000,000）であることが好ましい。このうち、エチレン・プロピレン・非共役ジエン（エチレン含量：50～98モル％、プロピレン含量1～49モル％、 M_w 10,000～1,000,000）またはエチレン・プロピレン・非共役トリエン共重合体（エチレン含量：50～98モル％、プロピレン含量1～49モル％、 M_w ：10,000～1,000,000）が好ましい。また、結合部 g^1 はエーテル結合、セグメント B^1 は(メタ)アクリル酸エステル重合体（ M_w ：500～1,000,000）または芳香族ビニル化合物重合体（ M_w ：500～1,000,000）であることが好ましく、このうちセグメント B^1 としては、ポリメチルメタクリレートまたはポリスチレンであることが好ましい。このようなガスケット用材料は、通常、発泡剤、架橋剤、無機充填材などを用いて架橋発泡して成形することが好ましい。セグメント $P O^1$ がエチレン・プロピレン・非共役ジエンまたはエチレン・プロピレン・非共役トリエン共重合体であると、セルが均一に発泡した架橋発泡成形体を得られ、圧縮永久歪み、耐熱性に優れたガスケット用材料が得られる。セグメント B^1 がポリメチルメタクリレートまたはポリスチレンの場合、成形性、特に異形押出し性に優れるとともに、耐熱性、無機充填材との接着性にも優れることから、白化しにくいガスケット用材料が得られる。

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）を光学材料として用いる場合は、射出成形、圧縮成形などで成形することが好ましい。ここで用いるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）としては、例えばセグ

メント $P O^1$ がエチレン・環状オレフィン共重合体（エチレン含量：
50～99モル％、 M_w ：10,000～1,000,000）、結合部
 g^1 がアミド結合、セグメント B^1 が環状アミド化合物を開環重合し
て得られる重合体（ M_w ：500～1,000,000）であるものが
5 挙げられる。セグメント B^1 としては、例えばナイロン6が挙げられ
る。セグメント $P O^1$ がエチレン・環状オレフィン共重合体で、エチ
レン含量が60モル％以下の場合、剛性が極めて高く、透明性に優
れた樹脂を得ることができる。セグメント B^1 がナイロン6である場
合、靱性に優れた材料が得られる。通常、エチレン/環状オレフィン
10 共重合体とナイロン6を単純にブレンドすると透明性が悪化するが、
本発明のブロック共重合体を用いるとナイロン6が微分散するため、
透明性に優れた高靱性材料が得られる。

本発明のオレフィン系ブロック共重合体（A-1）を磁気記録材料と
して用いる場合は、ここで用いるオレフィン系ブロック共重合体
15 （A-1）としては、例えばセグメント $P O^1$ がエチレン・ブテン共重
合体（エチレン含量：1～99モル％、 M_w ：10,000～1,000,000）、結合部 g^1 がエーテル結合、セグメント B^1 が側鎖型液
晶を含有するもの（ M_w ：500～1,000,000）が挙げられる。
側鎖型液晶を含有するものとしては、例えばポリ（ビニル-4-（メト
20 キシシンナモイルオキシアルキルオキシ）ビフェニル）、ポリ（2-
（4'-シアノ-4-ビフェニルオキシ）エチルビニルエーテル）などが
挙げられる。

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）を磁気記録バインダーとし
て用いる場合は、押出成形、コーティング、多層押出成形などで成

形することが好ましい。ここで用いるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) としては、例えばセグメント P O¹ がエチレン・ α -オレフィン共重合体 (エチレン含量: 1 ~ 99 モル%, Mw: 10,000 ~ 1,000,000)、特にエチレン・ブテン共重合体が好ましい。

- 5 また、結合部 g¹ はエーテル結合、セグメント B¹ は芳香族ビニル化合物からなる重合体 (Mw: 500 ~ 1,000,000) が好ましく、該芳香族ビニル化合物からなる重合体としてはポリスチレンが挙げられる。また、このポリスチレン部がスルホン酸基でグラフト変性していると、バインダーとしての接着性能が向上して好ましい。
- 10 セグメント P O¹ がエチレン・ブテン共重合体であると、流動性、耐吸水性に優れたバインダー用材料が得られる。このようなオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) と磁性粉を混練することにより、優れた磁気記録用素材を得ることができる。この場合、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) と磁性粉との配合比率 (オレフィン系ブロッ
- 15 ク共重合体 (A-1) / 磁性粉: 重量比) は、99 / 1 ~ 10 / 90 であることが好ましい。また、これらはプラスチックマグネットとして文房具などに好ましく用いることができる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) を高分子電解質として用いる場合は、セグメント P O¹ がエチレン系 (共) 重合体 (Mw: 10,000 ~ 1,000,000) であることが好ましく、なかでもポリエチレン (Mw: 10,000 ~ 1,000,000)、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (エチレン含量: 1 ~ 99 モル%, Mw: 10,000 ~ 1,000,000) であることが好ましい。また、ポリプロピレン (Mw: 10,000 ~ 1,000,000) またはポリ 4-メチル-

20

1-ペンテン (M_w : 10,000 ~ 1,000,000) も好ましく用いることができる。また、結合部 g^1 はエーテル結合、セグメント B^1 は(メタ)アクリル酸エステルからなる重合体 (M_w : 500 ~ 1,000,000) またはポリアルキレングリコール (M_w : 500 ~ 1,000,000) であることが好ましく、なかでもブチルアクリレート、アクリルアミドまたはエチレンオキサイドからなる重合体が好ましい。前記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) に、リチウム塩水溶液、非水溶液などを添加して固体電解質用材料を得ることができる。これらの材料を用いると通常必要なゲル化が不要となる。

- 10 オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) をフィルム、シート、射出成形型電磁波シールド用材料として用いる場合は、押出成形、射出成形などで成形することが好ましい。ここで用いるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) としては、セグメント PO^1 がエチレン・ α -オレフィン・環状オレフィン共重合体 (エチレン含量: 1 ~ 98 モル%
- 15 1 ~ 49 モル%、 α -オレフィン含量: 1 ~ 50 モル%、環状オレフィン含量: 1 ~ 49 モル%、 M_w : 10,000 ~ 1,000,000) であることが好ましく、 α -オレフィンとしては、プロピレンが好ましい。また、結合部 g^1 はエーテル結合が好ましい。セグメント B^1 は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートから得られる重合体 (M_w : 500
- 20 ~ 1,000,000) が好ましく、このうち、(2-ヒドロキシエチル)アクリレートから得られる重合体が好ましい。また、このようなオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) 中に銅および/または銀などの金属粉を混練によりブレンドし、電磁波シールド材用組成物を得ることができる。金属粉の含有量は、オレフィン系ブロック共重

合体（A-1）と金属粉との配合比率（オレフィン系ブロック共重合体（A-1）／金属粉：重量比）で、99／1～10／90であることが好ましい。さらに該組成物を種々の成形法で成形体とすることによって電磁波シールド材を得ることができる。

- 5 本発明のオレフィン系ブロック共重合体（A-1）を電気電子部品のハウジングとして用いる場合は、射出成形、回転成形、押出成形、圧縮成型などで成形することが好ましい。ここで用いるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）としては、例えばセグメントP¹が立体規則性の高いアイソタクティックポリプロピレン（M_w：10,000～1,000,000）であり、結合部g¹がエーテル結合であり、セグメントB¹が芳香族ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステルなどの重合体（M_w：500～1,000,000）であることが好ましく、このうち、ポリメチルメタクリレートまたはポリスチレンが好ましい。このような構成とすることにより、非常に剛性の高いオレフィン系ブロック共重合体を得ることができる。また、ポリメチルメタクリレートまたはポリスチレンのブロック部分があるため、得られる材料の静電気の帯電性が抑えられ、ほこりが付着しにくくなる。このようなオレフィン系ブロック共重合体に種々の難燃剤、無機充填材を配合することにより高剛性であって耐傷つき性に優れ、
15 汚れが付着しにくい電気・電子部品ハウジング用樹脂を得ることができる。

本発明に係る電気・電子部品は、電気・電子部品の用途に求められる種々の要求を満たす。

医療・衛生用成形体

次に、医療・衛生用成形体について説明する。

本発明に係る医療・衛生用成形体は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D）からなる。

- 5 医療・衛生用成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および医療・衛生用成形体を形成するオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント PO^1 は、重量平均分子量が通常 2,000 以上、好ましくは 2,000 ~ 10,000,000、より好ましくは 10,000 ~ 10,000,000、特に好ましくは 10,000 ~ 200,000 の範囲にあることが望ましい。

- 15 セグメント PO^1 としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

- 20 医療・衛生用成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および医療・衛生用成形体を形成するオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）の結合部 g^1 は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテル結合であることが好ましい。

医療・衛生用成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および医療・衛生用成形体を形成するオレフィン系重合体組

成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメントB¹は、連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。上記セグメントPO¹とセグメントB¹とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメントB¹は、重量平均分子量が通常500以上、好ましくは500～1,000,000、より好ましくは2,000～1,000,000、さらに好ましくは5,000～1,000,000、特に好ましくは10,000～200,000の範囲にあることが望ましい。

セグメントB¹は、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）に対して、好ましくは0.01～99.99重量%、好ましくは1～99重量%、より好ましくは1～95重量%、特に好ましくは1～90重量%の量で含まれることが好ましい。

医療・衛生用成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および医療・衛生用成形体を形成するオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のメルトフローレート（MFR；ASTM D 1238、230℃、荷重2.16kg）は、通常0.01～200g/10分、好ましくは0.05～100g/10分、さらに好ましくは0.05～80g/10分で

あることが望ましい。

本発明に係る医療・衛生用成形体は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を含む成形体であり、このような医療・衛生用成形体としては、例えば医療・衛生用のシート、フィルム、中空成形体などが挙げられ、このようなシート、フィルム、中空成形体は、例えば医療用チューブ、医療用容器、輸液バッグ、プレフィルシリンジ、注射器、人工臓器、人工筋肉、透過膜などの医療用材料および、レトルトバッグ、鮮度保持フィルムなどとして有用である。

10 本発明に係る上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）から形成されたシートまたはフィルムと、不織布とが積層された不織布積層体を得ることもできる。このような不織布積層体は、例えば紙おむつのギャザー、生理用ナプキンなどとして有用である。

15 また、本発明に係る上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）から医療・衛生用成形体として不織布自体を形成することもできる。このような不織布は、耐水性、透湿性、伸縮性に優れるので、前記不織布積層体の不織布としても使用できるとともに、不織布積層体とせずに、不織布自体を前記のような紙おむつ、生理ナプキンなどの用途にも有用である。

さらに、本発明に係る上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からなる成形体をエレクトレットとして用いることもできる。このようなエレクトレットは、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合

体組成物（D）をフィルム状、不織布状、網布状などに成形することによって得ることができる。このようなエレクトレットは、仮骨形成促進用の医療資材、包帯、絆創膏などの医療用に有用であるとともに、集塵フィルター、集塵用不織布、気体フィルター、ほうき、
5 雑巾などの衛生用にも有用である。

（医療・衛生用成形体の製造）

本発明に係る医療・衛生用成形体は、使用する用途に応じて、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）などの製造方法と同様にしてカレンダー成形、押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピング成形などによって製造することができる。このようにして得られる医療・衛生用成形体は、シート、フィルム、中空成形体などである。また、得られるシート、フィルムなどを用いて、さらに不織布積層体などの成形体を得ることもできる。

フィラメントは、例えば熔融した組成物を、紡糸口金を通して押
15 出すことにより製造することができる。

本発明に係る医療・衛生用成形体を、シート、フィルムとして用いる場合、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）、オレフィン系重合体組成物（D）のいずれも用いることができ、さらに、耐熱安定剤、滑剤などを添加して、押出成形、インフレーション成形により成形することが好ましい。
20

ここで用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）としては、セグメントP O¹が、エチレン単独重合体（M_w：10,000～1,000,000）、エチレン・ α -オレフィン共重合体（エチレン含量：50～99.9モル％、M_w：10,000～1,000,000）

0)、プロピレン単独重合体 (M_w : 10,000~1,000,000)、プロピレンとエチレンまたは炭素原子数4以上の α -オレフィンとの共重合体 (プロピレン含量: 50~99.9モル%、 M_w : 10,000~1,000,000) のうちのいずれかであり、

- 5 結合部 g^1 が、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合のいずれかであり、

セグメント B^1 が、スチレン単独重合体 (M_w : 500~1,000,000)、メチルメタクリレート単独重合体 (M_w : 500~1,000,000)、スチレン・無水マレイン酸共重合体 (スチレン含量: 50~99.9モル%、 M_w : 500~1,000,000) のいずれかであるものが好ましい。

セグメント PO^1 が上記に示したものである場合、医療・衛生用のシート、フィルムなどの強度、伸縮性、耐水性に優れる。セグメント B^1 が上記に示したものであると、吸水性、親水性、帯電性に優れる。

このようなシート、フィルムは、具体的には、輸液バッグ、透過膜などの医療用の用途、レトルトバッグ、鮮度保持フィルムなどの衛生用の用途に用いられる。

このようなシート、フィルムの厚さは、用途によって異なり、特に限定されないが、通常、10~3,000 μm 、好ましくは50~2,000 μm であることが望ましい。

本発明に係る医療・衛生用成形体を、中空成形体として用いる場合、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1)、オレフィン系重合体組成物 (D) のいずれも用いることができ、さらに、耐熱安定剤、

滑剤などを添加して、ブロー成形、射出ブロー成形により成形することが好ましい。

ここで用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) としては、セグメント P O¹ が、エチレン単独重合体 (M_w: 10,000 ~ 1,000,000)、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (エチレン
5 含量: 50 ~ 99.9 モル%, M_w: 10,000 ~ 1,000,000)、プロピレン単独重合体 (M_w: 10,000 ~ 1,000,000)、プロピレンとエチレンまたは炭素原子数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体 (プロピレン含量: 50 ~ 99.9 モル%, M_w: 1
10 0,000 ~ 1,000,000) のうちのいずれかであり、

結合部 g¹ が、エーテル結合、エステル結合、アミド結合のいずれかであり、

セグメント B¹ が、スチレン単独重合体 (M_w: 500 ~ 1,000,000)、メチルメタクリレート単独重合体 (M_w: 500 ~ 1,
15 000,000)、スチレン・無水マレイン酸共重合体 (スチレン含量: 50 ~ 99.9 モル%, M_w: 500 ~ 1,000,000) のいずれかであるものが好ましい。

セグメント P O¹ が上記に示したものである場合、医療・衛生用の中空成形体の強度、伸縮性、耐水性に優れる。セグメント B¹ が上記
20 に示したものであると、吸水性、親水性、帯電性に優れる。

このような中空成形体は、具体的には、医療用チューブ、医療用容器、注射器などとして用いることができる。

このような中空成形体の厚さは、用途によって異なり、特に限定されないが、通常 10 ~ 3000 μ m、好ましくは 50 ~ 2000

μm であることが望ましい。

本発明に係る医療・衛生用成形体を、人工臓器、人工筋肉として用いる場合、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）、オレフィン系重合体組成物（D）のいずれも用いることができ、さらに、耐熱安定剤などを添加して、押出成形および紡糸することにより成形

5 することが好ましい。

ここで用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）としては、セグメント P O¹ が、エチレン単独重合体（M_w：10,000～1,000,000）、エチレン・ α -オレフィン共重合体（エチレン

10 含量：50～99.9モル％、M_w：10,000～1,000,000）、プロピレン単独重合体（M_w：10,000～1,000,000）、プロピレン・ α -オレフィン共重合体（プロピレン含量：50～99.9モル％、M_w：10,000～1,000,000）のうちのいずれかであり、

15 結合部 g¹ が、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合のいずれかであり、

セグメント B¹ が、スチレン単独重合体（M_w：500～1,000,000）、メチルメタクリレート単独重合体（M_w：500～1,000,000）、スチレン・無水マレイン酸共重合体（スチレン含

20 量：50～99.9モル％、M_w：500～1,000,000）エチレンオキサイド単独重合体（M_w：500～1,000,000）のいずれかであるものが好ましい。

セグメント P O¹ が上記に示したものである場合、人工臓器、人工筋肉などの強度、伸縮性、親水性に優れる。セグメント B¹ が上記に

示したものであると、抗血栓形成性に優れる。

（不織布積層体）

本発明に係る上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）から形成されたシートまたはフィルムを用いて、該シートと不織布とを積層して得られる不織布積層体
5 を提供することもできる。以下にまず、不織布積層体を構成する不織布について説明する。

（不織布）

本発明に係る不織布積層体を構成する不織布の材料となる樹脂として
10 しては、ポリオレフィンが好ましく用いられる。このようなポリオレフィンとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンおよびそれらのモノマーと他の α -オレフィンとの共重合体などが挙げられる。他の α -オレフィンとしては、炭素原子数3～10のもので、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-
15 ペンテン、1-オクテンなどが挙げられる。

また、これらの不織布の材料として、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を用いることもできる。

これらは単独で用いても2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

20 本発明では、不織布としては、伸長性不織布が好ましく用いられる。本発明における伸長性不織布としては、縦または横方向の少なくとも一方向の伸長率が100%以上、好ましくは150%以上のものが好ましい。伸長率が100%以上とは、引張試験において不織布が破断するまでの伸び率が100%以上ということの意味する。

本発明に係る不織布の製造方法としては、乾式法、湿式法、スパンボンド法、メルトブロー法などのいずれでもよいが、生産性が良く、高強度のものが得られる点で、スパンボンド法が好ましい。また、伸長性不織布の好ましい製造方法としては、スパンボンド法で

5 製造した不織布を縦方向に延伸処理する方法が挙げられる。これにより、横方向の大きな伸長度を得ることができる。なお、「縦方向」とは、不織布の形成時にウェブの流れ方向に平行な方向（MD）であり、「横方向」とは、ウェブの流れ方向に垂直な方向（CD）である。

10 伸長性不織布を製造するための不織布の延伸は、次の条件で行うことが好ましい。延伸温度は、樹脂の融点より20～40℃低い温度、延伸倍率1.1～5倍、延伸行路長2.5m以下で、幅縮み量60%以上となるように縦延伸する。延伸倍率が1.1倍に達しないと横伸長度が低くなり過ぎ、5倍を超えると不織布の延伸切れを起こ

15 す可能性が高くなる。ここで幅縮み量は、 $\left[\left\{ (\text{延伸前の不織布幅}) - (\text{延伸後の不織布幅}) \right\} / (\text{延伸前の不織布幅}) \right] \times 100$ で与えられる。また、延伸行路長とは、延伸処理中に回転速度差をつけているロール間の距離をいう。不織布の加熱方法としては、オーブン、熱板、赤外線などを用いることができる。

20 本発明において好ましく用いられる伸長性不織布は、芯鞘型またはサイドバイサイド型複合繊維からなるものが望ましい。すなわち、一つの樹脂と、それと性質の異なる他の樹脂との二つの樹脂から構成される複合繊維であって、一つの樹脂からなる鞘部と、他の樹脂からなる芯部とから構成される芯鞘型複合繊維、または一つの樹脂

部と他の樹脂部との二つの樹脂部から構成されるサイドバイサイド型複合繊維からなるものが好ましい。

芯鞘型複合繊維は、繊維断面において、円形状の芯部が中心を同じくするドーナツ状の鞘部に包まれる同芯型でもよいし、また、芯部
5 部の中心と鞘部の中心が一致しない偏芯型でもよい。また、芯部が繊維表面に部分的に露出した偏芯の芯鞘型複合繊維であってもよい。これらの中では、伸長性に優れる偏芯芯鞘型の捲縮複合繊維が好ましい。

芯鞘型複合繊維の鞘部を形成する樹脂としては、エチレン系重合
10 体が好ましい。本発明で用いられるエチレン系重合体としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどの α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。

それに対して、芯部を形成する樹脂としては、プロピレン系重合
15 体が好ましい。プロピレン系重合体としては、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンと、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどの α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。これらの中でも、プロピレンと少量のエチレンとからなり、エチレンに由来する構造単位含有量が5モル%以下のプロ
20 ピレン・エチレンランダム共重合体がとくに好ましい。この共重合体を用いると、紡糸性が良好で、複合繊維の生産性に優れ、良好な柔軟性を有する不織布が得られる。

また、芯鞘型複合繊維の芯部を形成する樹脂が、メルトフローレート（ASTM D 1238準拠、温度：230℃、荷重：2.16

k g ; M F R_aと示す) 0.5 ~ 100 g / 10 分のプロピレン系重合体である場合に、鞘部を形成する樹脂として、メルトフローレート (A S T M D 1238 準拠、温度: 230℃、荷重: 2.16 k g ; M F R_bと示す) の異なるプロピレン系重合体であつて、両者の
5 メルトフローレートの値が、 $M F R_a / M F R_b \geq 1.2$ または $M F R_a / M F R_b \leq 0.8$ の関係を満足するプロピレン系重合体を用いることが好ましい。このメルトフローレートの差によつて捲縮複合繊維が得られ易くなる。

10 鞘部の樹脂と芯部の樹脂との重量構成比 (鞘部 / 芯部) は、2 / 8 ~ 8 / 2 の範囲にあることが好ましい。また、芯鞘型複合繊維の繊度は、通常 4 d 以下であり、より柔軟性に優れた不織布が得られる点で、3 d 以下であることが望ましい。

15 サイドバイサイド型複合繊維は、一つの樹脂部と、それとは性質の異なる他の樹脂部とから構成されている。このサイドバイサイド型複合繊維を形成する各樹脂は、それぞれ上述した芯鞘型複合繊維を形成する鞘部を形成する樹脂および芯部を形成する樹脂と同じである。

20 サイドバイサイド型複合繊維は、各樹脂部の重量構成比は、2 / 8 ~ 8 / 2 の範囲にあることが好ましく、特に伸長性に優れる捲縮複合繊維が得られる点で、3 / 7 ~ 7 / 3 の範囲にあることが好ましい。またサイドバイサイド型複合繊維の繊度は、通常 4 d 以下であり、より柔軟性に優れた不織布が得られる点で、3 d 以下であることが望ましい。

本発明に好適に用いられる伸長性不織布は、好ましくは上記のよ

うな芯鞘型またはサイドバイサイド型複合繊維からなる不織布であり、例えばスパンボンド法により製造される。すなわち、芯鞘型複合繊維の芯を構成する樹脂と、鞘を構成する樹脂とを、それぞれ別個に押出機などで熔融し、各熔融物を所望の芯鞘構造を形成して吐出するように構成された複合紡糸ノズルを有する紡糸口金から吐出させて、芯鞘型の複合繊維を紡出させる。紡出された複合繊維を、冷却流体により冷却し、さらに延伸エアーによって複合繊維に張力を加えて所定の織度とし、そのまま捕集ベルト上に捕集して所定の厚さに堆積させて複合繊維のウェブを得る。これにより、高強度の不織布が得られるとともに、偏心芯鞘型にすることにより伸長性の捲縮複合繊維とすることができる。

その後、エンボスロールを用いた熱エンボス加工で繊維を交絡させることによって調製する。熱エンボス加工におけるエンボス面積率（刻印面積率：不織布における熱圧着部分の占める割合）は、用途に応じて適宜選定することができる。通常、エンボス面積率を5～40%の範囲内にすると、柔軟性、通気度および摩擦堅牢度がバランス良く優れる複合繊維不織布が得られる。

また、上記芯鞘型複合繊維用複合紡糸ノズルに代えて、サイドバイサイド型複合繊維用複合紡糸ノズルを用いれば、本発明に係るサイドバイサイド型複合繊維からなる不織布を得ることができる。これにより、高強度の不織布が得られるとともに、伸長性の捲縮複合繊維とすることができる。

芯鞘型やサイドバイサイド型の複合繊維、特に偏心芯鞘型の捲縮複合繊維やサイドバイサイド型の捲縮複合繊維からなる不織布を、

前述の方法により縦方向に延伸処理することにより、低応力で横伸
長度がさらに向上し、積層されたエラストマーフィルムの伸縮にも
よく追従する伸縮性に優れ、しかも伸長後の残留歪が小さく、伸縮
繰り返し使用に十分な耐性を有する不織布積層体を得ることができ
5 る。

本発明に係る不織布は、通常、目付が 30 g/m^2 以下の不織布が
柔軟性を必要とする用途には適しているが、用途に応じては 30 g
 /m^2 を超える高目付の不織布であってもよい。

(不織布積層体)

10 本発明の不織布積層体は、上記オレフィン系ブロック共重合体
(A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) からなるシートまた
はフィルムと、前記不織布とが積層されてなる不織布積層体である。

具体的には、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオ
レフィン系重合体組成物 (D) からなるフィルムまたはシートの片
15 面または両面に上記不織布が積層された不織布積層体である。この
ようにフィルムまたはシートと不織布とが交互に積層される積層体
は、1層または2層以上積層して用いられる。ここで1層とはフィ
ルムまたはシートが1層の場合をいう。

本発明に係るこのような不織布積層体は、例えば紙おむつのギャ
20 ザー、生理用ナプキンなどの衛生材料の一部、医療用湿布材の基布
など、医療・衛生用成形体の広範な分野において有用である。

本発明に係る不織布積層体を積層する際、必要に応じ、接着性樹
脂からなる多孔質材の層を介して積層してもよい。該多孔質材とし
ては、例えば不織布またはポラスフィルムが挙げられる。

前記接着性樹脂としては、具体的にはエチレンと極性基を含有するモノマーとの共重合体、エチレン重合体が極性基を含有する不飽和化合物で変性した重合体が挙げられる。前記エチレンと極性基を含有するモノマーとの共重合体は、例えばエチレンと極性基を含有するモノマーとを高温高压下、有機過酸化物または酸素の存在下にラジカル重合反応させて得ることができる。前記極性基含有モノマーとしては、例えばアクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニルなどが挙げられる。これらの中では、アクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、特に耐熱性に優れ高温加工ができる点でアクリル酸エチルが好ましい。

また、接着性樹脂として、エチレンとアクリル酸エチルの共重合体（以下「EEA」ということがある）を使用することもできる。該共重合体において、アクリル酸エチル含有量は、接着性、コストおよび透湿性の点で通常10～40重量%、好ましくは15～30重量%であることが望ましい。またメルトフローレート（ASTM D 1238に準拠、温度190℃、荷重2.16 kgによる測定）は、通常は5～50 g/10分、好ましくは10～30 g/10分であることが望ましい。アクリル酸エチル含有量とメルトフローレートがこのような範囲にあれば、成形性と層間接着性に優れた共重合体
などが挙げられる。

さらに、本発明では接着性樹脂として、エチレンと酢酸ビニルと

の共重合体（以下「EVA」ということがある）を使用することもできる。該共重合体において、酢酸ビニルの含有量は、接着性、コストおよび透湿性の点で、通常10～40重量%、好ましくは3～10重量%であることが望ましい。またメルトフローレート（ASTM D 1238に準拠、温度190℃、荷重2.16 kgによる測定）は、通常は5～200 g/10分、好ましくは10～150 g/10分であることが望ましい。酢酸ビニル含有量とメルトフローレートが、この様な範囲にあれば、成形性と層間接着性に優れた共重合体
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 11065 11070 11075 11080 11085 11090 11095 11100 11105 11110 11115 11120 11125 11130 11135 11140 11145 11150 11155 11160 11165 11170 11175 11180 11185 11190 11195 11200 11205 11210 11215 11220 11225 11230 11235 11240 11245 11250 11255 11260 11265 11270 11275 11280 11285 11290 11295 11300 11305 11310 11315 11320 11325 11330 11335 11340 11345 11350 11355 11360 11365 11370 11375 11380 11385 11390 11395 11400 11405 11410 11415 11420 11425 11430 11435 11440 11445 11450 11455 11460 11465 11470 11475 11480 11485 11490 11495 11500 11505 11510 11515 11520 11525 11530 11535 11540 11545 11550 11555 11560 11565 11570 11575 11580 11585 11590 11595 11600 11605 11610 11615 11620 11625 11630 11635 11640 11645 11650 11655 11660 11665 11670 11675 11680 11685 11690 11695 11700 11705 11710 11715 11720 11725 11730 11735 11740 11745 11750 11755 11760 11765 11770 11775 11780 11785 11790 11795 11800 11805 11810 11815 11820 11825 11830 11835 11840 11845 11850 11855 11860 11865 11870 11875 11880 11885 11890 11895 11900 11905 11910 1191

用することもできる。ここでアイオノマーとは疎水性の高分子主鎖に少量のイオン基を側鎖、末端鎖又は主鎖にもつ熱可塑性樹脂を意味し、本発明で用いられるエチレン系アイオノマー樹脂としては、エチレンと不飽和カルボン酸の共量合体の金属塩であることが好ましい。市販品としては、例えばメタクリル酸を酸モノマーとするハイミランTM（三井・デュポンポリケミカル（株）製）などが挙げられる。

本発明では、接着性樹脂として、極性基を含有する不飽和化合物で変性した重合体を使用することもできる。エチレン重合体としては、前記と同様の例を挙げることができるが、比較的多量の α -オレフィン含有するエチレンと α -オレフィンとの共重合体も用いることができる。これらエチレン重合体は、高結晶性であっても、低結晶性であってもよい。エチレン重合体の変性に使用されうる極性基含有不飽和化合物としては、前記のエチレンと共重合させる極性基含有モノマーであってもよいし、その他の極性基含有不飽和化合物であってもよい。好ましい極性基含有不飽和化合物としては、不飽和カルボン酸およびその酸無水物を挙げることができる。該不飽和カルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸TM（エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸）、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸、または、その誘導体、例えば前記不飽和カルボン酸の酸無水物、イミド、アミド、エステルなどを挙げることができ、具体的には、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸

モノメチル、グリシジルマレートなどを挙げることができる。これらの中では、不飽和カルボン酸またはその酸無水物が好ましく、特に、マレイン酸、ナジック酸、それらの酸無水物が好ましい。

本発明では接着性樹脂として、エチレンと極性基含有モノマーとの共重合体を、上記極性基含有不飽和化合物で変性したものを用いてもよい。例えば前記のアクリル酸エチルの共重合体を不飽和カルボン酸で変性した変性樹脂を使用することができる。このように変性した樹脂を使用した場合には、未変性の樹脂を使用した場合に比べて透湿性樹脂および不織布との界面接着強度を向上できるので好ましい。本発明で使用される変性樹脂は、その変性割合を示すグラフモノマー含量は通常 0.01 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 3 重量%である。また、市販品として EEA を無水マレイン酸で変性した樹脂が市販されている。

本発明では必要に応じて、このような接着性樹脂に、前記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1)、粘着性樹脂、または無機フィラーを添加して使用することもできる。該粘着性樹脂としては脂環族飽和炭化水素樹脂、テルペン樹脂などが挙げられ、無機フィラーとしては炭酸カルシウム、タルク、クレイ、硫酸バリウムなどが挙げられる。

これらの添加量は、接着性樹脂 100 重量部に対して、前記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は通常 5 ~ 50 重量部、好ましくは 5 ~ 20 重量部であり、粘着性樹脂は通常 0.5 ~ 20 重量部、好ましくは 0.5 ~ 10 重量部であり、無機フィラーは通常 10 ~ 60 重量部、好ましくは 20 ~ 40 重量部であることが望ましい。また、

本発明の目的を損なわない範囲で、更に上記の添加剤以外に着色剤、耐熱安定剤、滑剤、核剤、他の樹脂などの添加剤を配合することができる。

次に、本発明に係る不織布積層体において、不織布と上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からなるフィルムまたはシートを必要に応じて接着性樹脂からなる多孔質材の層を介して接着する方法の具体例を説明する。

あらかじめ上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からなるフィルムと、必要に応じて多孔質材の層を成形しておき、次に不織布にこの多孔質材の層を重ねあわせてからエンボスロールなどにより圧着した後、さらに多孔質材側に前記フィルムを積層して接着に必要な温度まで加熱すると同時に圧力を加えて接着する方法や、前記フィルム、多孔質材、不織布をこの順に重ね合わせて同様に接着する方法も採用できる。本発明において前記多孔質材が不織布の場合には、不織布上に接着性樹脂からなるメルトブロー不織布層を形成したのち、前記フィルムを押出しラミネーションにより接着する方法を用いることができる。押出しラミネーションによれば、従来行われているホットメルト型接着剤による貼り合わせ工程を省略でき、またフィルムの成形と同時に不織布との接着が行えるので、加工工程を簡略化することができる。本発明において前記多孔質材が不織布の場合には、不織布上に接着性樹脂からなるメルトブロー不織布層を形成したのち、前記フィルムを押出しラミネーションにより接着する方法を用いることができる。押出しラミネーションによれば、従来行われているホットメルト型接着剤による貼り合わせ工程を省略でき、またフィルムの成形と同時に不織布との接着が行えるので、加工工程を簡略化することができる。本発明において前記多孔質材が不織布の場合には、不織布上に接着性樹脂からなるメルトブロー不織布層を形成したのち、前記フィルムを押出しラミネーションにより接着する方法を用いることができる。

このようにして得られる不織布積層体の厚さは、用いる用途によって異なり、特に限定されないが、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）とからなる

シートまたはフィルム層の厚さの合計が、不織布積層体全体の 10～90%、不織布層の厚さの合計が全体の 90～10% の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) とからなるシートまたはフィルム層の厚さの合計が全体の 20～80%、不織布層の厚さの合計が全体の 80～20% の範囲にあることが望ましい。

また、このような不織布積層体の目付けは、用途によって異なり、特に限定されないが、通常、20～80 g/m²、好ましくは 25～65 g/m² であることが望ましい。

10 本発明に係る医療・衛生用成形体を、不織布積層体として用いる場合、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1)、オレフィン系重合体組成物 (D) のいずれも用いることができ、さらに、耐熱安定剤、滑剤などを添加することができる。

ここで用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) としては、
15 セグメント P O¹ が、エチレン単独重合体 (Mw: 10,000～1,000,000)、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (エチレン含量: 50～99.9 モル%、Mw: 10,000～1,000,000)、プロピレン単独重合体 (Mw: 10,000～1,000,000)、プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (プロピレン含量: 50
20 ～99.9 モル%、Mw: 10,000～1,000,000) のうちのいずれかであり、

結合部 g¹ が、エーテル結合、エステル結合、アミド結合のいずれかであり、

セグメント B¹ が、エチレンオキシド単独重合体 (Mw: 500～

1,000,000)、スチレン単独重合体(Mw:500~1,000,000)、メチルメタクリレート単独重合体(Mw:500~1,000,000)、スチレン・無水マレイン酸共重合体(スチレン含量:50~99.9モル%、Mw:500~1,000,000)のいずれかであるものが好ましい。

セグメントP¹が上記に示したものである場合、不織布積層体の耐水性、伸縮性、柔軟性に優れる。セグメントB¹が上記に示したものであると、親水性、透湿性に優れる。

このような不織布積層体は、具体的には、紙おむつのギャザー、生理用ナプキン、医療用湿布剤の基布などに用いられる。

(不織布)

本発明に係る上記オレフィン系ブロック共重合体(A-1)またはオレフィン系重合体組成物(D)から医療・衛生用成形体として不織布自体を形成することもできる。

このような不織布は、前記の不織布積層体の説明で示した不織布と同様に、伸長性不織布が好ましく用いられる。このような不織布は、前記の不織布と同様の方法によって製造することができ、具体的には、乾式法、湿式法、スパンボンド法、メルトブロー法などのいずれでもよいが、生産性が良く、高強度のものが得られる点で、スパンボンド法が好ましい。また、伸長性不織布の好ましい製造方法としては、前記と同様、スパンボンド法で製造した不織布を縦方向に延伸処理する方法が挙げられる。これにより、横方向の大きな伸長度を得ることができる。

このような不織布の目付けは、用途によって異なり、特に限定さ

れないが、通常、 50 g/m^2 以下、好ましくは 30 g/m^2 以下であることが望ましい。

本発明に係る医療・衛生用成形体を、不織布として用いる場合、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1)、オレフィン系重合体組成物 (D) のいずれも用いることができ、さらに、耐熱安定剤、滑剤などを添加して、スパンボンド法、メルトブロー法により成形することが好ましい。

ここで用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) としては、セグメント $P O^1$ が、エチレン単独重合体 ($M_w: 10,000 \sim 1,000,000$)、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (エチレン含量: $50 \sim 99.9$ モル%、 $M_w: 10,000 \sim 1,000,000$)、プロピレン単独重合体 ($M_w: 10,000 \sim 1,000,000$)、プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (プロピレン含量: $50 \sim 99.9$ モル%、 $M_w: 10,000 \sim 1,000,000$) のうちのいずれかであり、

結合部 g^1 が、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合のいずれかであり、

セグメント B^1 が、スチレン単独重合体 ($M_w: 500 \sim 1,000,000$)、メチルメタクリレート単独重合体 ($M_w: 500 \sim 1,000,000$)、スチレン・無水マレイン酸共重合体 (スチレン含量: $50 \sim 99.9$ モル%、 $M_w: 500 \sim 1,000,000$) のいずれかであるものが好ましい。

セグメント $P O^1$ が上記に示したものである場合、不織布の耐水性、伸縮性、柔軟性に優れる。セグメント B^1 が上記に示したものである

と、親水性、透湿性に優れる。

このような不織布は、前記不織布積層体の不織布としても使用できるとともに、不織布自体を前記のような紙おむつ、生理用ナプキンとして用いることもできる。

5 (エレクトレット)

本発明に係るエレクトレットは、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) からなる。

このようなエレクトレットは、電荷保持性能のある変性ポリマーなどの他のポリマーや添加物を配合することなく、室温で荷電して
10 ポリエチレン自体に電荷を保持させることができる。また、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1)、オレフィン系重合体組成物 (D) は成形加工性に優れ、様々な形状のエレクトレットとして好ましく使用することができる。

例えばフィルム状、不織布状、網布状などにすることにより、仮
15 骨形成促進用の医療資材、包帯、絆創膏などの磁界による生体反応促進材、ほうき、雑布などの衛生用具などの医療・衛生用に用いることができるとともに、エアーフィルターなどの気体フィルター、コンデンサーマイクロホンなどの用途にも使用することができる。

使用形態はそれぞれの用途に応じて任意であるが、溶融により電
20 荷が消失するため、溶融しない温度範囲で使用するのが好ましい。使用においては、例えば室温程度以下の比較的低温で行うのが好ましいが、これより高温の場合でもある程度の電荷の維持は可能である。電荷が低下した場合には、再度荷電することにより電荷を保持させることができる。

本発明に係るエレクトレットの形状、形態は特に制限されず、フィルム、シート、繊維、ストランド、編織布、不織布など、それぞれの使用形態にも合わせて任意の形状、形態とすることができる。

本発明のエレクトレットは、上記オレフィン系ブロック共重合体
5 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) を任意の形状に成形、加工し、荷電させてエレクトレット化し、必要により、後加工することにより製造することができる。

前記エレクトレット化の方法としては、熱エレクトレット化法、エレクトロエレクトレット化法、ラジオエレクトレット化法など公
10 知の方法が採用できる。上記の熱エレクトレット化法は加熱下にエレクトレット化する方法であるが、エレクトロエレクトレット化法およびラジオエレクトレット化法の場合でも、室温下または高温下でエレクトレット化することができる。これらの加工方法として、公知の方法例えば特開平 10-174823 号公報に記載された方法を用
15 いることもできる。

前記エレクトレット化は、最終製品の形状に成形、加工した状態で行うことができるが、中間成形品の状態でエレクトレット化した後、最終製品の形状に加工することも可能である。この場合、エレクトレット化する際の上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) の形状は、フィルム、シート、
20 繊維 (フィラメント)、不織布、編織布などいずれの形状でもよいが、フィルム、繊維 (フィラメント)、不織布状などに成形した状態でエレクトレット化することが好ましい。フィルムで荷電した場合には、その荷電後にフィルムを解繊して繊維状にしてもよく、繊

維状で荷電したものをその後ストランドとしたり、または編織布に加工したりすることも可能である。

本発明では、荷電した場合の電荷のトラップサイトとして上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）は有効なトラップサイトとして働き、エレクトレット化により電荷を保持し、永久帯電が可能となる。

本発明では、特定の物性、組成の上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からなるエレクトレットを単独で利用できるほか、異なる物性、組成の重合体を組合せた材料のエレクトレットを使用することができる。また、これらのエレクトレットと、ポリプロピレンなどの他の材料からなるエレクトレットとを、例えば混紡などの状態で組合せて使用することも可能であり、混紡によって混紡されたそれぞれのエレクトレットの特性を併せ持たせることもできる。

また、このようなエレクトレットの厚さは、用途によって異なり、特に限定されないが、通常、 $0.05 \sim 5,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

本発明に係る医療・衛生用成形体を、エレクトレットとして用いる場合、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）、オレフィン系重合体組成物（D）のいずれも用いることができ、さらに、耐熱安定剤、滑剤などを添加して、押出成形、インフレーション成形、紡糸などにより成形することが好ましい。

ここで用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）としては、セグメント P O¹ が、エチレン単独重合体（Mw：10,000～

1,000,000)、エチレン・ α -オレフィン共重合体(エチレン
含量:50~99.9モル%、 M_w :10,000~1,000,000)、
プロピレン単独重合体(M_w 10,000~1,000,000)、
プロピレン・ α -オレフィン共重合体(プロピレン含量:50~9
5 9.9モル%、 M_w :10,000~1,000,000)のうちのい
れかであり、

結合部 g^1 が、エーテル結合、エステル結合、アミド結合のいずれ
かであり、

セグメント B^1 が、スチレン単独重合体(M_w :500~1,00
10 0,000)、メチルメタクリレート単独重合体(M_w :500~1,
000,000)、スチレン・無水マレイン酸共重合体(スチレン含
量:50~99.9モル%、 M_w :500~1,000,000)のい
ずれかであるものが好ましい。

セグメント PO^1 が上記に示したものである場合、エレクトレット
15 の透湿性、伸縮性、柔軟性、強度に優れる。セグメント B^1 が上記に
示したものであると、集塵性、密着性に優れる。

このようなエレクトレットは、具体的には、仮骨形成促進用の医
療資材、包帯、絆創膏、集塵フィルター、集塵用不織布などの磁界
による生体反応促進材などの医療用途、ほうき、雑巾などの衛生用
20 途に用いられるとともに、エアークロフィルタなどの気体フィルター、
コンデンサーマイクロホンなどにも用いることができる。

本発明に係る医療・衛生用成形体は、医療・衛生の用途に求めら
れる種々の要求を満たす。

雑貨成形体

次に、本発明に係る雑貨成形体について説明する。

本発明に係る雑貨成形体は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) または上記オレフィン系重合体組成物 (D) からなる。

雑貨成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) およ
5 び雑貨成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれる
オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント PO^1 は、重量
平均分子量が通常 2,000 以上、好ましくは 10,000 ~ 1,000,000
の範囲にあることが望ましい。ポリオレフィンセグメント
10 の分子量が上記範囲内にあると、機械的強度と成形性とのバランス
が優れる。

セグメント PO^1 としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -
オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合
体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合
体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系
15 重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテ
ン系重合体などが好ましい。これらのなかではエチレン系重合体、
プロピレン系重合体が好ましい。

雑貨成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) およ
び雑貨成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれ
20 るオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) の結合部 g^1 は、エーテル
結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテ
ル結合であることが好ましい。

雑貨成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) およ
び雑貨成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれ

るオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント B¹ は、連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。また上記セグメント P O¹ とセグメント B¹ とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメント B¹ は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 2,000 ~ 500,000 の範囲にあることが望ましい。官能性セグメントの分子量が上記範囲内にあると、印刷性が優れる。

セグメント B¹ はオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) に対して、0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%の量で含まれることが好ましい。オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) 中の官能性セグメントの割合が上記範囲内にあると、印刷性、接着性と機械特性とのバランスが優れる。

雑貨成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および雑貨成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) は、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 100 g/10 分、さらに好ましくは 0.05 ~ 80 g/10 分であることが望ましい。

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）およびオレフィン系重合体組成物（D）に配合してもよい各種添加剤のうち、無機充填材としては、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレイ、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填剤；マイカなどのフレーク状充填剤；塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、セピオライト、PMF（Processed Mineral Fiber）、ゾノトライト、チタン酸カリ、エレスタダイトなどの繊維状充填剤；ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填剤などを好ましく用いることができる。

15 本発明では、これらのうちでもタルクが特に好ましく用いられ、特に平均粒径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の微粉末タルクが好ましく用いられる。なおタルクの平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。

また本発明で用いられる無機充填材、特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理に例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。このような表面処理が施されたタルクを用いると、ウェルド強度、塗装

20

性、成形加工性にも優れた成形体を得ることができる。

上記のような無機充填材は、2種以上併用してもよい。

また本発明では、このような無機充填材とともに、ハイスチレン類、リグニン、再ゴムなどの有機充填剤を用いることもできる。

5 (成形法)

本発明に係る雑貨成形体は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) を用い、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) などの製造方法と同様にして押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピング成形
10 などで製造することができる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) からなる射出成形体は帯電しにくく、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

また、射出ブロー成形では、上記組成物を樹脂温度 100℃～300℃
15 00℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) からなるブロー成形体は、透明性、剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れるとともに防湿性にも優れている。
20

上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) は、透明性、高剛性を示し、例えばエラストマー成分を含有していても十分に高い剛性を示すので、種々の高剛性用途に用いることができる。

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）は、下記の雑貨成形体に好適に用いることができる。

デスクマット、カッティングマット、定規、ペンの胴軸・グリップ・キャップ、ハサミやカッターなどのグリップ、マグネットシート、ペンケース、ペーパーフォルダー、バインダー、ラベルシール、テープ、ホワイトボードなどの文房具；

衣類、カーテン、シーツ、絨毯、玄関マット、バスマット、バケツ、ホース、バック、プランター、エアコンや排気ファンのフィルター、食器、トレイ、カップ、弁当箱、コーヒーサイフォン用ロート、メガネフレーム、コンテナ、収納ケース、ハンガー、ロープ、洗濯ネットなどの生活日用雑貨；

シューズ、ゴーグル、スキー板、ラケット、ボール、テント、水中メガネ、足ヒレ、釣り竿、クーラーボックス、レジャーシート、スポーツ用ネットなどのスポーツ用品；

15 ブロック、カードなどの玩具；

灯油缶、ドラム缶、洗剤やシャンプーなどのボトルなどの容器；

看板、パイロン、プラスチックチェーンなどの表示類など。

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を靴の中底（ミッドソール）に用いる場合、好ましいセグメント P O¹ としては、 α -オレフィン単独重合体、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体、エチレンと環状オレフィンと必要に応じて炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体などが挙げられ、特に好ましくは、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体である。

上記エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体は、エチレン単位と、炭素原子数 3 以上の α -オレフィン単位との比率（モル比）は特に制限はないが、通常 95 / 5 ないし 75 / 25 程度である。

- 5 上記エチレンと環状オレフィンと必要に応じて炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体は、エチレン単位および炭素原子数 3 以上の α -オレフィン単位との合計と、環状オレフィン単位との比率（モル比）は特に制限はないが、通常 100 / 0 未満ないし 50 / 50 以上である。

- 10 セグメント B¹ としては、(メタ)アクリル酸またはそのエステルから得られる重合体が好ましい。

上記の場合特に接着性に優れ、また触感が向上する。

この用途に使用する際には、特に架橋、発泡することが好ましい。架橋には有機過酸化物を用い、発泡には有機発泡剤を用いることが

- 15 特に好ましい。

- 上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) をデスクマットに用いる場合、特に好ましいセグメント P O¹ としては、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体、エチレンと環状オレフィンと必要に応じて炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体などが挙げられる。

上記エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体は、エチレン単位と、炭素原子数 3 以上の α -オレフィン単位との比率（モル比）は特に制限はないが、通常 100 / 0 未満ないし 75 / 25 以上である。

上記エチレンと環状オレフィンと必要に応じて炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体は、エチレン単位および炭素原子数 3 以上の α -オレフィン単位の合計と、環状オレフィン単位との比率（モル比）は特に制限はないが、通常 100/0 未満ないし 50/50 以上である。

そして好ましいセグメント B¹ としては、環状アミドを開環重合して得られる重合体が好ましい。

この場合、耐傷付き性、透明性に特に優れる。

本発明の共重合体を玩具に用いる場合、特に好ましいセグメント P O¹ としては、 α -オレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられ、特にエチレン系重合体、プロピレン系重合体が挙げられ、エチレン単独重合体、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレンと炭素原子数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体が特に好ましい。

上記エチレン系重合体は、エチレン単位と炭素原子数 3 以上の α -オレフィン単位との比率（モル比）は特に制限はないが、通常 100/0 ~ 80/20 であることが好ましい。

上記プロピレン系重合体は、プロピレン単位とエチレンおよび炭素原子数 4 以上の α -オレフィン単位との比率（モル比）は特に制限はないが、通常 100/0 ~ 60/40 であることが好ましい。

セグメント B¹ としては、(メタ)アクリル酸およびそのエステルを構成成分とする重合体が好ましい。

これらの場合、印刷性、耐傷付き性が優れる。

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）をボトルとして用いる場合は、特に好ましいセグメント P O¹ としては、エチレン共重合体、エチレン・環状オレフィン共重合体、プロピレン重合体などが挙げられる。

- 5 エチレン・環状オレフィン共重合体は、エチレン単位と、環状オレフィン単位との比率（モル比）は特に制限はないが、通常 99 / 1 ~ 50 / 50 である。

- 10 そして好ましいセグメント B¹ としては、アクリロニトリルから誘導される構成単位、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステルから選ばれる 1 つ以上からなる構成単位を含有する重合体であることが好ましい。

この場合、特に耐傷付き性、印刷性に優れる。

- 15 上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を食品用トレイとして用いる場合は、特に好ましいセグメント P O¹ としては、エチレンと環状オレフィンと必要に応じて炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体、アタクチックポリプロピレンなどが挙げられる。

- 20 エチレンと環状オレフィンと必要に応じて炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体は、エチレン単位および炭素原子数 3 以上の α -オレフィン単位の合計と、環状オレフィン単位との比率（モル比）は特に制限はないが、通常 100 / 0 未満 ~ 50 / 50 以上である。

そして好ましいセグメント B¹ としては、環状アミドを開環重合して得られる重合体が好ましい。

この場合、形状記憶性などに特に優れる。

本発明の共重合体を易印刷成形体として用いる場合は、特に好ましいセグメント P O¹ としては、エチレンと環状オレフィンと必要に応じて炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。

5 上記エチレンと環状オレフィンと必要に応じて炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体は、エチレン単位および炭素原子数 3 以上の α -オレフィン単位の合計と、環状オレフィン単位の比率（モル比）は特に制限はないが、通常 100 / 0 未満ないし 50 / 50 以上である。

10 そして好ましいセグメント B¹ としては、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる 1 つ以上からなる構成単位を含有する重合体であることが好ましい。これらを含むブロック共重合体は架橋して用いてもよい。架橋は有機過酸化物または電子線により行うことができる。

15 この場合、特に塗装性、印刷性に優れる。

上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) を食品用発泡体に用いる場合、特に好ましいセグメント P O¹ としては、 α -オレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられ、特にエチレン系重合体、プロピレン系重合体が好ましく、エチレン単独重合体、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレンと炭素原子数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。

20

上記エチレン系重合体は、エチレン単位と炭素原子数 3 以上の α -

オレフィン単位との比率（モル比）は特に制限はないが、通常 100 / 0 ないし 80 / 20 である。このエチレン系重合体は、必要に応じて環状オレフィンが共重合されていてもよく、エチレン単位および炭素原子数 3 以上の α -オレフィン単位の合計と、環状オレフィン単位の比率（モル比）は特に制限はないが、通常 100 / 0 未満ないし 50 / 50 以上である。

上記プロピレン系重合体は、プロピレン単位と、エチレン単位および炭素原子数 4 以上の α -オレフィン単位の合計量との比率（モル比）は特に制限はないが、通常 100 / 0 ないし 60 / 40 である。

10 また、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンと共役ポリエンまたは非共役ポリエンとの共重合体も好ましく、該共重合体において共役ポリエン単位または非共役ポリエン単位の含有量は特に制限はないが、通常 0.2 ないし 10 モル% である。

15 セグメント B¹ としては、芳香族ビニル化合物を含む重合体が好ましい。

また、エステル含有環状モノマー、アミド含有環状モノマーを開環重合して得られる重合体も好ましい。

この場合、成形性、発泡性、印刷性、塗装性が改良される。

20 本発明に係る雑貨成形体は、耐衝撃性、耐熱性、耐傷付き性、透明性、塗装性、印刷性、接着性、低温柔軟性などのいずれかの性能に優れている。

環境崩壊性樹脂成形体

次に、本発明に係る環境崩壊性樹脂成形体について説明する。

本発明に係る環境崩壊性樹脂成形体は、上記オレフィン系ブロッ

ク共重合体 (A-1) または上記オレフィン系重合体組成物 (D) からなる。

環境崩壊性樹脂成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および環境崩壊性樹脂成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント P O¹ は、重量平均分子量が通常 2,000 以上、好ましくは 2,000 ~ 10,000,000、より好ましくは 10,000 ~ 10,000,000、特に好ましくは 10,000 ~ 200,000 の範囲にあることが望ましい。

10 セグメント P O¹ としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテ
15 ン系重合体などが好ましい。

環境崩壊性樹脂成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および環境崩壊性樹脂成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) の g¹ 部は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これ
20 らのうちエーテル結合であることが好ましい。

環境崩壊性樹脂成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および環境崩壊性樹脂成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント B¹ は、連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、

不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。セグメント P O¹ とセグメント B¹ とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメント B¹ は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 500 ~ 1,000,000、より好ましくは 2,000 ~ 1,000,000、特に好ましくは 10,000 ~ 200,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント B¹ は、オレフィン系ブロック共重合体 (A) に対して、好ましくは 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 10 ~ 90 重量%の量で含まれることが好ましい。

環境崩壊性樹脂成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および環境崩壊性樹脂成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) は、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 100 g/10 分、さらに好ましくは 0.05 ~ 80 g/10 分であることが望ましい。

環境崩壊性樹脂成形体を形成するオレフィン系ブロック共重合体

(A-1) および環境崩壊性樹脂成形体を形成するオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、セグメント P O¹ が、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとのランダム共重合、プロピレンと炭素原子数 4 以上の α -オレフィンとのランダム共重合体のセグメントであることが好ましく、特にエチレンおよび炭素原子数 4 以上の α -オレフィンから選ばれるモノマー含量が 10 モル%未満のポリプロピレン、炭素原子数 3 以上の α -オレフィンから選ばれるモノマー含量が 10 モル%未満のポリエチレン、エチレン含量が 10 ~ 90 モル%、炭素原子数 3 以上の α -オレフィン含量が 90 ~ 10 モル%のランダム共重合体、プロピレン含量が 10 ~ 90 モル%、炭素原子数 4 以上の α -オレフィン含量が 90 ~ 10 モル%のランダム共重合体のセグメントであることが好ましく、結合部 g¹ が、エーテル結合またはエステル結合であることが好ましく、セグメント B¹ が、ポリ乳酸、ポリグルコール酸、 ϵ -ポリカプロラクトン、ポリエチレングリコールなどの開環重合で得られた官能性セグメントであることが好ましい。

環境崩壊性樹脂成形体がオレフィン系重合体組成物 (D) からなる場合は、該組成物 (D) を形成する熱可塑性樹脂 (C) としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体などのポリオレフィン (C-1) と、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ- ϵ -カプロラクトン、ポリブチレンサクシネートなどの脂肪族ポリエステル (C-2) とを組合わせて用いることが好ましい。

例えばポリオレフィン (C-1) として、ポリエチレン、アイソタク

ティックポリプロピレン、アイソタクティックブロックポリプロピレンなどから選ばれる結晶化速度の速いポリオレフィン（ M_w ：5,000～1,000,000）を少なくとも1種用い、脂肪族ポリエステル（C-2）としてポリ乳酸、ポリグリコール酸などから選ばれる結
5 晶化速度が比較的遅い脂肪族ポリエステル（ M_w ：2,000～1,000,000）少なくとも1種とを用いることが好ましい。このときオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント $P O^1$ は、ポリオレフィン（C-1）と同種のポリオレフィンであり、セグメント B^1 が脂肪族ポリエステル（C-2）と同種の脂肪族ポリエステルであるこ
10 とが好ましい。

またポリオレフィン（C-1）として、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体などのエチレン・ α -オレフィン共重合体（ α -オレフィン含量：2～98モル%、 M_w ：5,000～1,000,000）；プロピレン・エチ
15 レン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体（エチレンまたは炭素原子数4以上の α -オレフィン含量：2～98モル%、 M_w ：2,000～1,000,000）などの軟質ポリオレフィンと、脂肪族ポリエステル（C-2）として、ポリ乳酸、ポリグリコール酸などから選ばれる高剛性の脂肪族ポリエステル（ M_w ：2,000～1,000,000）とを用いることも好ましい。このときオレフィン系ブロック共
20 重合体（A-1）のセグメント $P O^1$ は、ポリオレフィン（C-1）と同種のポリオレフィンであり、セグメント B^1 が脂肪族ポリエステル（C-2）と同種の脂肪族ポリエステルであることが好ましい。

さらにポリオレフィン（C-1）として、高密度ポリエチレン、中密

度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、ポリ 4-メチル-1-ペンテンなどの高融点のポリオレフィン (M_w : 5,000 ~ 1,000,000) と、脂肪族ポリエステル (C-2) としてポリ ϵ -カプロラク톤などの柔軟脂肪族ポリエステル (M_w : 2,000 ~ 1,000,000) やポリエチレングリコールなどの親水性ポリエーテル (M_w : 2,000 ~ 1,000,000) とを用いることも好ましい。このときオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント P O¹ は、ポリオレフィン (C-1) と同種のポリオレフィンであり、セグメント B¹ が脂肪族ポリエステル (C-2) と同種の脂肪族ポリエステルであることが好ましい。

上記のような組合わせにすると、環境崩壊性を有し、かつ耐熱性、機械的強度に優れるなどの実用物性を有する環境崩壊性樹脂成形体を提供することができる。

本発明で用いられるオレフィン系重合体組成物 (D) が、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) と、上記ポリオレフィン (C-1) と、上記脂肪族ポリエステル (C-2) とを含む場合には、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) を 1 ~ 98 重量部、上記ポリオレフィン (C-1) を 1 ~ 70 重量部、上記脂肪族ポリエステル (C-2) を 98 ~ 1 重量部 ($(A-1) + (C-1) + (C-2)$ が 100 重量部) の量で含有することが好ましく、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) を 5 ~ 50 重量部、上記ポリオレフィン (C-1) を 5 ~ 50 重量部、上記脂肪族ポリエステル (C-2) を 90 ~ 45 重量部 ($(A-1) + (C-1) + (C-2)$ が 100 重量部) の量で含有することが特に好ましい。

本発明に係る環境崩壊性樹脂成形体は、自然環境中において生物

代謝、熱、光などにより崩壊しその形状を保持しなくなる。なお、成形体が崩壊しても成形体を形成する樹脂の一部は環境中に残存する。

(成形法)

- 5 本発明に係る環境崩壊性樹脂成形体の成形方法は、特に限定されないが、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）などの製造方法と同様にしてカレンダー成形、押出し成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピング成形などの方法により製造することができる。

10 (用途)

本発明に係る環境崩壊性樹脂成形体は、環境中で崩壊しやすく、剛性、耐熱性、耐衝撃性などに優れており、アウトドア用品、使い捨て容器など広範な分野に用いることができる。

- 15 例えばスーパーマーケットで販売されている魚肉、野菜、卵などの生鮮食品用容器；弁当、惣菜などの持ち帰り食品用容器；飲料カップやラーメンなど麺類食品の容器；アウトドアなどで用いられる使い捨て皿などの容器；食品包装袋、スーパーマーケットなどでのレジ袋、ゴミ袋、生ゴミ用ゴミ袋などの袋類；施設園芸用ハウス、トンネルハウスなどの農業用フィルム；漁網、釣り糸、釣り針など
20 の漁業用品、雨合羽やテントなどアウトドア用品用クロス、さらには、環境中で崩壊しやすい保水材や保水フィルムとしても用いることができる。

本発明に係る環境崩壊性樹脂成形体は、弾性率、耐衝撃性などの機械強度や耐熱性に優れ、また環境中で崩壊しやすいため、従来の

生分解性高分子では実用上不十分であった分野に適用することができる。

また、本発明に係る環境崩壊性樹脂成形体は、従来の生分解性高分子とポリオレフィン樹脂との組成物からなる成形体に比べて、強度や透明性などの物性バランスが優れる。

フィルムおよびシート

次に、本発明に係るフィルムおよびシートについて説明する。

本発明に係るフィルムおよびシートは、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）または上記オレフィン系重合体組成物（D）を含有する。

フィルム、シートを形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）およびフィルム、シートを形成するオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント P O¹ は、重量平均分子量が通常 2,000 以上、好ましくは 2,000 ~ 10,000,000、より好ましくは 10,000 ~ 1,000,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント P O¹ としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・DMDT 共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・DMDT 共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ジエン共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ポリエン共重合体、エチレン・芳香族ビニル共重合体、エチレン・芳香族ビニル・共役ポリエン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、シンジオタクテ

5 イックプロピレン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

フィルム、シートを形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）およびフィルム、シートを形成するオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）の結合部 g^1 は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これら
10 のうちエーテル結合であることが好ましい。

フィルム、シートを形成するオレフィン系ブロック共重合体（A-1）およびフィルム、シートを形成するオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント B^1 は、連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

20 官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。上記セグメント $P O^1$ とセグメント B^1 とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメント B^1 は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 500 ~ 1,000,000、より好ましくは 2,000 ~ 1,000,000

0,000の範囲にあることが望ましい。

セグメントB¹は、オレフィン系ブロック共重合体(A-1)に対して、好ましくは0.01～99.99重量%、好ましくは1～99重量%、より好ましくは1～95重量%の量で含まれることが好ましい。

- 5 フィルム、シートを形成するオレフィン系ブロック共重合体(A-1)およびフィルム、シートを形成するオレフィン系重合体組成物(D)に含まれるオレフィン系ブロック共重合体(A-1)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238、230℃、荷重2.16 kg)は、通常0.01～200 g/10分、好ましくは0.05～100 g/10分、さらに好ましくは0.05～80 g/10分であることが望ましい。

- フィルム、シートを形成するオレフィン系ブロック共重合体(A-1)およびフィルム、シートを形成するオレフィン系重合体組成物(D)に含まれるオレフィン系ブロック共重合体(A-1)は、本発明
15 のフィルムおよびシートが農業用フィルムまたはシートである場合には、セグメントP O¹がエチレン系重合体またはプロピレン系重合体であることが好ましく、例えばエチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。ポリオレフィンセグメントがエチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンとの共重合体である
20 場合には、エチレン/炭素原子数3以上の α -オレフィンのモル比は、99.9/0.1～80/20程度であるのが好ましい。このようなポリオレフィンセグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、10,000～1,000,000、好ましくは30,000～800,000であることが望ましい。

また、結合部 g^1 が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましい。

さらに、セグメント B^1 が、アクリル酸エステル系重合体、メタクリル酸エステル系重合体、環状エステル系重合体、環状アミド系重合体、環状エーテル系重合体またはオキサゾリン系重合体であることが好ましく、ポリアルキレングリコールであることがより好ましく、ポリエチレングリコールであるのが特に好ましい。このような官能性セグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、500
5 0 ~ 5 0 0, 0 0 0、好ましくは2, 0 0 0 ~ 3 0 0, 0 0 0であることが望ましい。
10

このような条件を満たすオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) を用いて得られる農業用フィルムまたはシートは、特に透明性、耐熱性、防曇性に優れるため好ましい。

また、本発明のフィルムおよびシートがラップ用またはストレッチ用のフィルムまたはシートである場合には、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、セグメント $P O^1$ がエチレン系重合体、プロピレン系重合体または4-メチル-1-ペンテン系重合体であることが好ましく、プロピレンとエチレンまたは炭素原子数4以上の α -オレフィンとの共重合体であるのが特に好ましい。ポリオレフィンセグメントが、プロピレンと、エチレンまたは炭素原子数4以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、その比率（モル比）は、10
15 0 / 0 ~ 8 0 / 2 0、好ましくは、9 8 / 2 ~ 8 5 / 1 5であるのが望ましい。このようなポリオレフィンセグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、1 0, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、好まし
20

くは50,000～500,000であることが望ましい。また、結合部 g^1 が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましい。さらに、セグメント B^1 が、スチレン系重合体、アクリル酸エステル系重合体、メタクリル酸エステル系重合体、環状エステル系重合体、環状アミド系重合体、環状エーテル系重合体またはオキサゾリン系重合体であることが好ましく、(メタ)アクリル酸エステルの重合体であることがより好ましく、特にブチルアクリレートの共重合体であることが望ましい。このような官能性セグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、500～500,000、好ましくは2,000～300,000であることが望ましい。

このような条件を満たすオレフィン系ブロック共重合体(A)を用いて得られるラップ用またはストレッチ用のフィルムまたはシートは、特に透明性、復元性および引き裂き性に優れるため好ましい。

さらに、本発明のフィルムおよびシートがプロテクト用フィルムまたはシートである場合には、オレフィン系ブロック共重合体(A-1)は、セグメント PO^1 が、エチレン系重合体、プロピレン系重合体または4-メチル-1-ペンテン系重合体であることが好ましく、エチレン、プロピレンまたは4-メチル-1-ペンテンと、炭素原子数2～10の直鎖状 α -オレフィンおよび／または環状オレフィンとの共重合体であることがより好ましく、エチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンとの共重合体などのエチレン系共重合体またはプロピレン系共重合体が特に好ましい。ポリオレフィンセグメントがエチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、エチレン／炭素原子数3以上の α -オレフィンのモル比は、99.9

／ 0 . 1 ～ 7 0 ／ 3 0 程度であるのが好ましい。また、ポリオレフィンセグメントが、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合体である場合には、エチレン／炭素原子数 3 以上の α -オレフィンのモル比が 1 0 0 ／ 0 ～ 5 0 ／ 5 0 の範囲であって、かつ、エチレン／環状オレフィンのモル比が 1 0 0 ／ 0 ～ 5 0 ／ 5 0 の範囲であるのが好ましい。さらに、ポリオレフィンセグメントがプロピレンとエチレンまたは炭素原子数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、プロピレンとその他の α -オレフィンとのモル比が、 1 0 0 ／ 0 ～ 7 0 ／ 3 0 程度であるのが好ましい。このようなポリオレフィンセグメントの G P C により得られる重量平均分子量は、 1 0 , 0 0 0 ～ 8 0 0 , 0 0 0 、好ましくは 3 0 , 0 0 0 ～ 5 0 0 , 0 0 0 であることが望ましい。

また、結合部 g^1 が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましい。さらに、セグメント B^1 が、アクリル酸エステル系重合体、メタクリル酸エステル系重合体、環状エステル系重合体、環状エーテル系重合体またはオキサゾリン系重合体であることが好ましく、環状エステルを開環重合して得られる重合体により好ましく、カプロラク톤の重合体が特に好ましい。このような官能性セグメントの G P C により得られる重量平均分子量は、 5 0 0 ～ 5 0 0 , 0 0 0 、好ましくは 2 , 0 0 0 ～ 4 0 0 , 0 0 0 であることが望ましい。

このような条件を満たすオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) を用いて得られるプロテクト用フィルムまたはシートは、特に透明性、粘着性および耐傷つき性に優れるため好ましい。

また、本発明のフィルムおよびシートがシュリンク用フィルムまたはシートである場合には、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）は、セグメント P O¹ がエチレン系重合体またはプロピレン系重合体であることが好ましく、特に好ましくは、エチレンまたはプロピレンと、炭素原子数 2 ～ 10 の直鎖状 α -オレフィンおよび／または環状オレフィンとの共重合体であることが望ましい。ポリオレフィンセグメントがエチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、エチレン／炭素原子数 3 以上の α -オレフィンのモル比は、100／0 ～ 70／30 程度であるのが好ましい。また、セグメント P O¹ が、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合体である場合には、エチレン／炭素原子数 3 以上の α -オレフィンのモル比が 100／0 ～ 50／50 の範囲であって、かつ、エチレン／環状オレフィンのモル比が 100／0 ～ 50／50 の範囲であるのが好ましい。さらに、セグメント P O¹ がプロピレンとエチレンまたは炭素原子数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、プロピレンとその他の α -オレフィンとのモル比が、100／0 ～ 50／50 程度であるのが好ましい。このようなセグメント P O¹ の GPC により得られる重量平均分子量は、10,000 ～ 1,000,000、好ましくは 50,000 ～ 700,000 であることが望ましい。

また、結合部 g¹ が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましい。さらに、セグメント B¹ が、アクリル酸エステル系重合体、メタクリル酸エステル系重合体、アクリル酸アミド系重合体、環状エステル系重合体、環状エーテル系重合体または

含フッ素系重合体であることが好ましく、(メタ)アクリル酸エステルから得られる重合体が特に好ましい。このような官能性セグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、500～500,000、好ましくは2,000～300,000であることが望ましい。

- 5 このような条件を満たすオレフィン系ブロック共重合体(A-1)を用いて得られるシュリンク用フィルムまたはシートは、特に透明性および収縮性に優れるため好ましい。

フィルムおよびシート

- 10 本発明に係る、上述のオレフィン系ブロック共重合体(A-1)またはオレフィン系重合体組成物(D)からなるフィルムおよびシートは、延伸または未延伸のいずれであってもよく、従来公知の方法を適宜用いて形成することができる。

- 15 本発明のフィルムおよびシートを成形する方法としては、具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などが挙げられる。

- 20 本発明に係る、オレフィン系ブロック共重合体(A-1)またはオレフィン系重合体組成物(D)からなるフィルムおよびシートを、押出成形により製造する場合には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単独スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融したオレフィン系ブロック共重合体(A-1)またはオレフィン系重合体組成物(D)をTダイなどから押し出すことにより、未延伸のフィルムまたはシートに成形することができる。

また、本発明のフィルムおよびシートは、インフレーション成形により製造されたものであってもよい。オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からなる本発明のフィルムおよびシートを、インフレーション成形により成形すると、ドロウダウンが生じにくい。

また、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）からなる本発明に係るフィルムおよびシートを、射出成形により製造する場合には、従来公知の射出成形装置および成形条件を採用することができ、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を所望の形状および厚さに射出成形して製造することができる。射出成形により得られたフィルムおよびシートは、さらに延伸して成形してもよい。

延伸フィルムまたはシートは、上述の押出フィルムまたはシートなどの、未延伸のフィルムまたはシートを、例えばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

未延伸のフィルムまたはシートを延伸する際の延伸倍率は、未延伸のフィルムまたはシートの厚さなどにもよるが、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2～100倍程度であるのが望ましい。延伸後のフィルムまたはシートの厚さは、その用途にもよるが、5～200 μ m程度であるのが好ましい。

多層構造のフィルムおよびシート

次に、組成の異なる2層以上の層からなる、本発明のフィルムおよびシート（以下、「積層体」ともいう）について説明する。

本発明に係る多層構造のフィルムおよびシートは、組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらのうち少なくとも1層が上記オレフィン系ブロック共重合体(A)から形成されていてもよい。さらに、本発明に係るフィルムおよびシートは、組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらのうち少なくとも1層が上記オレフィン系重合体組成物(D)から形成されていてもよい。

このような、本発明に係る多層構造のフィルムおよびシートは、上記オレフィン系ブロック共重合体(A-1)からなる層(a)と、熱可塑性樹脂層(c)とから構成されることも好ましく、また、熱可塑性樹脂層(c)と、上記オレフィン系重合体組成物(D)からなる層(d)とから構成されることも好ましい。

本発明に係る積層体は、組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらの層のうち少なくとも1層が、上述のオレフィン系ブロック共重合体(A-1)または上述のオレフィン系重合体組成物(D)からなる層である。

このような積層体は、好ましくは、
(a) オレフィン系ブロック共重合体(A-1)からなる層と、
(c) 熱可塑性樹脂層と
から構成されているか、または、
(c) 熱可塑性樹脂層と、
(d) オレフィン系共重合体組成物(D)からなる層と
から構成されているのが望ましい。

このような多層構造のフィルムおよびシートにおいて、熱可塑性

樹脂層（c）を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニルなど、上述の熱可塑性樹脂（C）として用いることのできる熱可塑性樹脂をいずれも単独でまたは組み合わせて使用することができる。

そしてこのような熱可塑性樹脂層（C）は、例えばポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタール、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種を含有する熱可塑性樹脂からなるのが好ましく、中でもポリオレフィン、エチレン・極性基含有ビニル共重合体、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミドから選ばれる熱可塑性樹脂からなるのがより好ましい。

ポリエステル樹脂としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、またはこれらの2種以上から選ばれたジヒドロキシ化合物から導かれるジヒドロキシ化合物単位と、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸な

どの脂環族ジカルボン酸、またはこれらの2種以上から選ばれたジカルボン酸から導かれるジカルボン酸単位とから形成されるポリエステルであって、熱可塑性を示す限り、少量のトリオールまたはトリカルボン酸のような3価以上のポリヒドロキシ化合物またはポリカルボン酸などで変性されていてもよい。

これらの熱可塑性のポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート・テレフタレート共重合体などが好ましく用いられる。

10 ポリカーボネート樹脂としては、ジヒドロキシ化合物とホスゲンまたはジフェニルカーボネートとを公知の方法で反応させて得られる種々のポリカーボネートおよびコポリカーボネートである。

ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-エタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-n-ブタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-ヘプタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-フェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2-プロパン（ビスフェノールA）、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル-ジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニル-ジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-ジクロロ-ジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-1,1-シクロペンタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-1,1-シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-メチル-フェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-エチル-フェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2,

2-トリクロロ-1,1-エタン、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジクロロジフェニルエーテルおよび 4,4'-ジヒドロキシ-2,5-ジエトキシフェニルエーテルなどが挙げられる。

- 5 このうち 4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2-プロパン（ビスフェノール A）を用いたポリカーボネートが機械的性能、透明性に優れているので好ましい。

ポリアミド樹脂としては、カプロラクタムの開環重合、ジアミンとジカルボン酸との重縮合を公知の方法で反応させて得られる種々のポリアミド、およびコポリアミドをいずれも用いることができる。
10 中でもナイロン-6、ナイロン-66、メタキシレンジアミン-アジピン酸縮重合体が好ましく用いられる。

ポリオレフィンとしては、具体的には、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体、
15 3-メチル-1-ブテン系重合体、ヘキセン系重合体などを挙げるができる。中でも、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体が好ましく、エチレン系重合体である場合は、中でもエチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体鹼化物がさらに好ましい。

- 20 エチレン・酢酸ビニル共重合体としてはエチレン含量が 15～60 モル%、好ましくは 25～50 モル%が好ましい。また、このようなエチレン・酢酸ビニル共重合体の 190℃で測定されるメルトフローレートは 0.1～500 g/10 分の範囲にあり、好ましくは 0.1～400 g/10 分、さらに好ましくは 0.1～300 g/10 分で

あるのが望ましい。

また、エチレン・酢酸ビニル共重合体鹼化物としては、エチレン含有量が 15 ～ 60 モル％、好ましくは 25 ～ 50 モル％のエチレン・酢酸ビニル共重合体を、その鹼化度が 50 ％以上、好ましくは 90 ％以上になるように鹼化したものが好ましく用いられる。エチレン含有量が上記のような範囲内にあると、熱分解しにくく、溶融成形が容易で、延伸性、耐水性に優れるとともに、耐ガス透過性に優れる。また、鹼化度が 50 ％以上であると、耐ガス透過性に優れるため好ましい。

10 このような本発明の積層体においては、（c）熱可塑性樹脂層と、（a）オレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなる層または（d）オレフィン系共重合体組成物（D）からなる層との間に例えば無水マレイン酸をグラフト共重合したエチレン系重合体やプロピレン系重合体を介在させることもできる。

15 本発明に係る多層構造のフィルムおよびシート（積層体）は、どのような方法で製造してもよく、例えば各層を構成する原料を共押出するなどの方法で、同じに一体成形してフィルム状またはシート状としてもよく、多層構造のうちの 1 層を構成する原料でフィルム状またはシート状物を形成し、その上に他の層を構成する原料を成形してフィルム状またはシート状としてもよく、またさらに、各層を構成する原料を個々にフィルム状またはシート状に成形し、圧着、
20 融着または接着などの方法で積層してもよい。

本発明に係る積層体は、上述のように、（a）オレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなる層または（d）オレフィン系共重合体

組成物（D）からなる層と、（c）熱可塑性樹脂層とから構成されているのが望ましい。このような積層体においては、熱可塑性樹脂層（c）を構成する熱可塑性樹脂（C）と、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系共重合体組成物（D）とを、それぞれ別個の押出機で熔融後、二層または三層構造のダイに供給し、
5 接着性樹脂組成物が中間層となるように共押し成形する共押し成形法でフィルム状またはシート状に成形してもよく、または予め、
（c）熱可塑性樹脂層と、（a）オレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなる層または（d）オレフィン系共重合体組成物（D）
10 からなる層とをそれぞれ成形し、これらの両層間に接着性樹脂組成物を熔融押しするサンドイッチラミネート法などが採用できる。

このような製造方法のうちでは、層間接着力の点で、共押し成形法が好ましい。共押し成形法としてはフラット・ダイを用いるTーダイ法とサーキュラー・ダイを用いるインフレーション法とがある。
15 フラット・ダイはブラック・ボックスを使用したシングル・マニフォールド形式またはマルチ・マニフォールド形式のいずれを用いても良い。インフレーション法に用いるダイについてもいずれも公知のダイを用いることができる。

このような積層体における各層の厚さは、用途に応じて適宜決定
20 され得るが、通常、積層体をシートまたはフィルムとして得る場合には、（c）熱可塑性樹脂層は0.01～1mm、接着剤としての接着層は0.005～1mm、（a）オレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなる層または（d）オレフィン系共重合体組成物（D）からなる層は0.01～5mm程度であることが好ましい。

また本発明に係る積層体では、例えば（a）オレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなる層と（c）熱可塑性樹脂層とから構成される場合には、二層からなる（a）／（c）構造や、（a）層を両側に配した（a）／（c）／（a）の構造や、ポリオレフィン層などのその他の層（x）を有する、（a）／（c）／（x）／（c）／（a）、（x）／（a）／（c）、（x）／（c）／（a）などの構造の積層体であってもよい。

このような、少なくとも1層が（a）オレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなる層または（d）オレフィン系共重合体組成物（D）からなる層である本発明のフィルムまたはシートは、農業用、ラップ用、シュリンク用、プロテクト用などの用途に特に好適に用いられる。また、このような本発明のフィルムまたはシートは、血漿成分分離膜、水選択透過気化膜、イオン交換膜、バッテリーセパレータ、光学分割膜などの選択分離膜としても好適に用いることができる。

さらに本発明のシートまたはフィルムは、マイクロカプセル、PTP包装、ケミカルパルプさらにはドラッグデリバリーシステムなどへの応用など多岐の用途にわたって用いることができる。

本発明によれば、柔軟性、粘着性、防曇性、耐熱性などの諸特性に優れたフィルムおよびシートを提供することができる。

改質剤

本発明に係る改質剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなる。

本発明に係る改質剤には、樹脂用改質剤、ゴム用改質剤、潤滑油

用改質剤、ワックス用改質剤、セメント用改質剤、インキ・塗料用改質剤などの各種改質剤用、フィラー分散性改良剤などの分散性改良剤用がある。

まず、各種改質剤用の改質剤について説明する。

5 各種改質剤用に用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント PO^1 は、重量平均分子量が通常 2,000 以上、好ましくは 2,000 ~ 1,000,000、より好ましくは 10,000 ~ 800,000、特に好ましくは 50,000 ~ 500,000 の範囲にあることが望ましい。

10 各種改質剤用に用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント PO^1 としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系
15 重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

またセグメント PO^1 としては上記直鎖状または分岐状の α -オレフィンおよび上記環状オレフィンから選ばれるオレフィンから導かれる繰返し単位少なくとも 1 種以上からなることも好ましく、エチ
20 レン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体から選ばれることがさらに好ましく、エチレン系重合体であることが特に好ましい。セグメント PO^1 が上記のものであると、オレフィン系

ブロック共重合体 (A-1) は、耐衝撃性、耐熱性、耐候性などの向上効果に優れる。

各種改質剤用に用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) の結合部 g^1 は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテル結合であることが好ましい。

各種改質剤用に用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント B^1 は、連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。上記セグメント PO^1 とセグメント B^1 とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメント B^1 は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 500 ~ 1,000,000、より好ましくは 5,000 ~ 800,000、特に好ましくは 10,000 ~ 500,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント B^1 は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) に対して、好ましくは 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 1 ~ 92 重量%の量で含まれることが好ましい。

各種改質剤用に用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)

のメルトフローレート（MFR；ASTM D 1238、230℃、荷重2.16kg）は、通常0.01～200g/10分、好ましくは0.05～100g/10分、さらに好ましくは0.05～80g/10分であることが望ましい。

- 5 本発明に係る各種改質剤用の改質剤は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）と、樹脂（e-1）、ゴム（e-2）、潤滑油用基材（e-3）、ワックス（e-4）、セメント（e-5）またはインキ・塗料（e-6）とを含むオレフィン系重合体組成物（F）であってもよい。

（樹脂（e-1））

- 10 オレフィン系ブロック共重合体（A-1）を樹脂改質剤またはゴム用改質材として用いる場合には、該共重合体（A-1）以外の樹脂（e-1）をブレンドして用いることができる。ここで用いられる樹脂（e-1）としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサ
15 イド、ポリアクリレートなどの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタンなどの熱硬化性樹脂が挙げられる。

- このうち熱可塑性樹脂としては、上記熱可塑性樹脂（C）と同様
20 のものが挙げられる。

フェノール樹脂としては、フェノールとホルムアルデヒドと、触媒としてヘキサメチレンジアミンの組み合わせが挙げられる。

エポキシ樹脂としては、グリシジルエーテルとアミンの組み合わせが挙げられ、グリシジルエーテルとしてビスフェノールAとエピ

クロルヒドリンとを縮合させたものを用いることが好ましい。

- 不飽和ポリエステルとしては、不飽和二塩基酸と多価アルコールと有機過酸化物の組み合わせが挙げられ、不飽和二塩基酸として無水マレイン酸またはフマル酸、多価アルコールとしてエチレングリコールまたはプロピレングリコールを用いることが好ましい。

ユリア樹脂としては、尿素とホルムアルデヒドを用いることが好ましい。

メラミン樹脂としては、メラミンとホルムアルデヒドを用いることが好ましい。

- 10 ポリウレタンとしては、具体的にはトルエンジイソシアナートまたはジフェニルメタンジイソシアナートと、ポリオールと、アミン触媒の組み合わせが挙げられる。

上記のような樹脂（e-1）は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

- 15 オレフィン系ブロック共重合体（A-1）と樹脂（e-1）とをブレンドするに際して、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）は、共重合体（A-1）と樹脂（e-1）との合計量に対して、好ましくは5～99重量部、より好ましくは10～99重量部の量で用いられる。

（ゴム（e-2））

- 20 オレフィン系ブロック共重合体（A-1）を樹脂改質剤またはゴム用改質材として用いる場合には、ゴム（e-2）をブレンドして用いることができる。ゴム（e-2）としては、天然ゴム（NR）、イソpreneゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、クロロpreneゴム（CR）、アクリロニトリル・ブ

タジエンゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン・プロピレン系ゴム（EPM、EPDM）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、アクリルゴム（ACM、ANMなど）、エピクロロヒドリンゴム（CO、ECOなど）、シリコンゴム（Q）、フッ素系ゴム（FKMなど）などの架橋型ゴム；スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、アミド系、塩化ビニル系などの熱可塑型ゴムなどが挙げられる。

上記ゴムとしては、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴムなどのジエン系を用いることが望ましい。

10 上記のようなゴム（e-2）は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）とゴム（e-2）とをブレンドするに際して、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）は、共重合体（A-1）とゴム（e-2）との合計量に対して好ましくは10～99重量部、
15 より好ましくは20～99重量部の量で用いることが望ましい。

（潤滑油基材（e-3））

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）を潤滑油用改質剤として用いる場合には、潤滑油基材（e-3）をブレンドして用いることができる。潤滑油基材（e-3）としては、鉱物油、およびポリ α -オレフィン、ポリオールエステル、ジオクチルフタレート、ジオクチルセバゲートなどのジエステル類、ポリアルキレングリコールなどの合成油が挙げられ、鉱物油または鉱物油と合成油のブレンドが好ましく用いられる。鉱物油は、一般に脱ワックスなどの精製工程を経て用いられ、精製の仕方により幾つかの等級があるが、一般に0.5～1

0%のワックス分を含む鉱物油が使用される。また40℃における動粘度が10~200 cStのものが一般的に使用される。

上記のような潤滑油基材(e-3)は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

- 5 オレフィン系ブロック共重合体(A-1)と潤滑油基材(e-3)とをブレンドするに際して、オレフィン系ブロック共重合体(A-1)は、共重合体(A-1)と潤滑油基材(b-3)との合計量に対して好ましくは5~99重量部、より好ましくは10~99重量部の量で用いられる。

- 10 上記オレフィン系ブロック共重合体(A-1)と上記潤滑油基材(e-3)を含むオレフィン系重合体組成物(F)からなる改質剤は、耐熱性、低温特性、高温での潤滑性、分散性などの改質効果に優れる。

(ワックス(e-4))

- 15 オレフィン系ブロック共重合体(A-1)をワックス用改質材として用いる場合には、ワックス(e-4)をブレンドして用いることができる。ワックス(e-4)としては、モンタンワックス、ピートワックス、オゾケライト・セレシンワックス、石油ワックスなどの鉱物性ワックス；ポリエチレン、Fischer-Tropschワックス、化学修飾炭化水素ワックス、置換アミドワックスなどの合成ワックス、植物ろう、動物ろうなどが挙げられる。

- 20 上記ワックスのなかでは、ポリエチレン、化学修飾炭化水素ワックスなどの合成ワックスが好ましい。

上記のようなワックス(e-4)は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

オレフィン系ブロック共重合体(A-1)とワックス(e-4)とをブ

レンドするに際して、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）は、共重合体（A-1）とワックス（e-4）との合計量に対して好ましくは10～99重量部、より好ましくは20～99重量部の量で用いることが望ましい。

- 5 上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）と、上記ワックス（e-4）とを含むオレフィン系重合体組成物（F）からなる改質剤は、耐熱性、低温特性、分散性などの改質効果に優れる。

（セメント（e-5））

- 10 オレフィン系ブロック共重合体（A-1）をセメント用改質材として用いる場合には、セメント（e-5）をブレンドして用いることができる。セメント（e-5）としては、石灰、石こう、マグネシアセメントなどの気硬性セメント；ローマンセメント、天然セメント、ポルトランドセメント、アルミナセメント、高硫酸塩スラグセメントなどの水硬性セメント；耐酸セメント、耐火セメント、水ガラスセメント、
15 歯科用セメントなどの特殊セメントなどが挙げられる。

上記のようなセメント（e-5）は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

- 20 オレフィン系ブロック共重合体（A-1）とセメント（e-5）とをブレンドするに際して、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）は、共重合体（A-1）とセメント（e-5）との合計量に対して好ましくは0.5～99重量部、より好ましくは1～99重量部の量で用いることが望ましい。

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）と、上記セメント（e-5）とを含むオレフィン系重合体組成物（F）からなる改質剤は、耐

衝撃性、剛性などの改質効果に優れる。

(インキ・塗料 (e-6))

本発明のオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) をインキ・塗料用改質材として用いる場合には、インキ・塗料 (e-6) をブレンドして
5 用いることができる。インキ・塗料 (e-6) としては、凸版印刷インキ、平板印刷インキ、フレキソインキ、グラビアインキなどのインキ；油性塗料、繊維素誘導体塗料、合成樹脂塗料、水性焼き付き塗料、粉状水性塗料、漆およびその他の特殊塗料などが挙げられる。

上記のようなインキ・塗料 (e-6) は、単独で用いてもよく、また
10 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) とインキ・塗料 (e-6) とをブレンドするに際して、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、共重合体 (A-1) とインキ・塗料 (e-6) との合計量に対して好ましくは 0.5 ~ 99 重量部、より好ましくは 1 ~ 99 重量部の量で用い
15 ることが望ましい。

上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) と、上記インキ・塗料 (e-6) とを含むオレフィン系重合体組成物 (F) からなる改質剤は、耐熱性、分散性、定着性などの改質効果に優れる。

このようなオレフィン系重合体組成物 (F) は、上記オレフィン
20 系ブロック共重合体 (A-1) と、熱可塑性樹脂 (e-1)、ゴム (e-2)、潤滑油用基材 (e-3)、ワックス (e-4)、セメント (e-5) またはインキ・塗料 (e-6) に加えて、架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機フィラー、結晶核剤、耐熱安定剤、耐候

安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤、防錆剤、清浄剤、消泡剤、耐荷重添加剤、分散剤、乾燥剤、中和剤など従来公知の配合剤を含んでいてもよい。また補強用繊維などの異種材料と複合して用いてもよい。

- 5 架橋剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機フィラー、結晶核剤としては上述したものと同様のものが挙げられる。また架橋剤、架橋促進剤の配合量も上記と同様の範囲である。

- 架橋剤の配合量が上記範囲にあると、オレフィン系ブロック共重
10 合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（F）の架橋が適度に行われ、得られる架橋物は、歪み回復、反撥弾性などのゴムの性質や機械的強度に優れ、押出シート成形した場合にもその表面荒れがなく良好な外観を呈し、しかもオレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（F）の分子量の低下もほとん
15 どなく、組成物（成形体）の機械的強度が優れる傾向がある。

なお、架橋処理した組成物は、通常の熔融混練のみで得られた組成物に比べて、引張強度、引裂強度に優れ、表面硬度が低く永久伸びが小さいゴムの性質を示し、エラストマーとしての物性バランスに優れる。

- 20 架橋剤を含む未架橋組成物から架橋物を製造するには、通常一般のゴムを架橋するときと同様に、架橋剤含有未架橋組成物を一旦調製し、次にこの組成物を所望の形状に成形した後に加熱などして架橋を行えばよい。

なお、組成物が架橋されているか否かは、組成物を沸騰キシレン

中で4時間以上煮沸した後400メッシュの金網で濾過した残渣が本組成物100重量部に対して10重量部以上であるか否かで判断される。

オレフィン系ブロック共重合体(A-1)、オレフィン系重合体組成物(F)に配合される無機充填材としては、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレイ、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填剤；マイカなどのフレーク状充填剤；塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、セピオライト、PMF(Processed Mineral Fiber)、ゾノトライト、チタン酸カリ、エレスタダイトなどの繊維状充填剤；ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填剤などを好ましく挙げられる。

本発明では、これらのうちでもタルクが特に好ましく用いられ、特に平均粒径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の微粉末タルクが好ましく用いられる。

また本発明で用いられる無機充填材、特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理に例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。

上記のような無機充填材は、2種以上併用してもよい。

また本発明では、このような無機充填材とともに、ハイスチレン類、リグニン、再ゴムなどの有機充填剤を用いることもできる。

(用途)

5 上述したようなオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) およびオレフィン系重合体組成物 (F) は、樹脂用改質剤、ゴム用改質剤、潤滑油改質剤、ワックス用改質剤、セメント用改質剤、インキ・塗料用改質剤などの各種改質用途として有用である。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体
10 組成物 (F) を樹脂用改質剤として用いる場合、セグメント P O¹ が、好ましくは α -オレフィン系重合体であり、より好ましくは α -オレフィン単独重合体、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体 (エチレン単位と α -オレフィン単位とのモル比が 99 / 1 ~ 60 / 40)、プロピレン・エチレン共重合体 (プロピレン単位とエチレン単位とのモル比が 99 / 1 ~ 70 / 30) またはプロ
15 ピレンと炭素原子数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体 (プロピレン単位と α -オレフィン単位とのモル比が 99 / 1 ~ 70 / 30) であり、結合部 g¹ がエーテル結合またはアミド結合であり、セグメント B¹ が (メタ) アクリル酸もしくはそのエステルから得られる重合体、
20 芳香族ビニル化合物から得られる重合体またはポリアルキレングリコールであるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および該共重合体 (A-1) を含むオレフィン系重合体組成物 (F) が好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (F) を樹脂改質剤として用いる場合には、共重合体 (A-1)

または組成物 (F) と、改質すべき樹脂の合計量に対し、共重合体 (A-1) の量として好ましくは 1 ~ 50 重量%となる量で用いられる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (F) をゴム用改質剤として用いる場合、セグメント P O¹ が、
5 好ましくは α -オレフィン・共役ポリエン共重合体または α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体、より好ましくはエチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとの共重合体 (エチレン単位と α -オレフィン単位とのモル比が 95 / 5 ~ 55 / 45) であり、結合部 g¹ がエーテル結合またはアミド結合であり、セグメント B¹ が芳香族ビニル化合物から得られる重合体またはヘテロ環式化合物残基含有ビニル化合物から得られる重合体もしくは共重合体であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および該共重合体 (A-1) を含むオレフィン系重合体組成物 (F) が好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (F) ををゴム用改質剤として用いる場合には、共重合体 (A-1) または組成物 (F) と、改質すべきゴムの合計量に対し、共重合体 (A-1) の量として好ましくは 3 ~ 50 重量%の量で用いられる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (F) を潤滑油改質剤として用いる場合、セグメント P O¹ が、
20 好ましくは α -オレフィン共重合体、より好ましくはエチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体 (エチレン単位と α -オレフィン単位とのモル比が 95 / 5 ~ 50 / 50) であり、結合部 g¹ がエーテル結合またはアミド結合であり、セグメント B¹ が (メタ) アクリル酸またはそのエステルから得られる重合体であるオレフ

イン系ブロック共重合体 (A-1) および該共重合体 (A-1) を含むオレフィン系重合体組成物 (F) が好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (F) を潤滑油改質剤として用いる場合には、共重合体 (A-1) または組成物 (F) と、改質すべき潤滑油の合計量に対し、共重合体 (A-1) の量として好ましくは 0.5 ~ 20 重量%となる量で用いられる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (F) をワックス用改質剤として用いる場合、セグメント P¹ が、好ましくは α -オレフィン系重合体、より好ましくは α -オレフィン単独重合体、エチレン・炭素原子数 3 以上の α -オレフィン共重合体 (エチレン単位と α -オレフィン単位とのモル比が 99/1 ~ 75/25)、プロピレン・エチレン共重合体 (プロピレン単位とエチレン単位とのモル比が 99/1 ~ 70/30)、プロピレンと炭素原子数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体 (プロピレン単位と α -オレフィン単位とのモル比が 99/1 ~ 70/30) であり、結合部 g¹ がエーテル結合またはアミド結合であり、セグメント B¹ が (メタ) アクリル酸もしくはそのエステルから得られる重合体、芳香族ビニル化合物から得られる重合体またはポリアルキレングリコールであるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および該共重合体 (A-1) を含むオレフィン系重合体組成物 (F) が好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (F) をワックス用改質剤として用いる場合には、共重合体 (A-1) または組成物 (F) と、改質すべきワックスの合計量に対し、

共重合体 (A-1) の量として好ましくは 0.5 ~ 50 重量%となる量で用いられる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (F) をセメント用改質剤として用いる場合、セグメント P O¹ が、好ましくは α -オレフィン単独重合体、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体 (エチレン単位と α -オレフィン単位とのモル比が 99 / 1 ~ 60 / 40)、プロピレン・エチレン共重合体 (プロピレン単位とエチレン単位とのモル比が 99 / 1 ~ 70 / 30)、プロピレンと炭素原子数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体 (プロピレン単位とエチレン単位とのモル比が 99 / 1 ~ 70 / 30) であり、結合部 g¹ がエーテル結合またはアミド結合であり、セグメント B¹ が (メタ) アクリル酸もしくはそのエステルから得られる重合体またはポリアルキレングリコールであるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) および該共重合体 (A-1) を含むオレフィン系重合体組成物 (F) が好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (F) をセメント用改質剤として用いる場合には、共重合体 (A-1) または組成物 (F) と、改質すべきセメントの合計量に対し、共重合体 (A-1) の量として好ましくは 0.2 ~ 30 重量%となる量で用いられる。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (F) をインキ・塗料用改質剤として用いる場合、セグメント P O¹ が、好ましくは α -オレフィン系重合体、より好ましくは α -オレフィン単独重合体、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィ

ンとの共重合体（エチレン単位と α -オレフィン単位とのモル比が99/1～60/40）、プロピレン・エチレン共重合体（プロピレン単位とエチレン単位とのモル比が99/1～70/30）、プロピレンと炭素原子数4以上の α -オレフィンとの共重合体（プロピレン単位とエチレン単位とのモル比が99/1～70/30）であり、結合部 g^1 がエーテル結合またはアミド結合であり、セグメント B^1 が芳香族ビニル化合物から得られる重合体または（メタ）アクリル酸もしくはそのエステルから得られる重合体であるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）および該共重合体（A-1）を含むオレフィン系重合体組成物（F）が好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（F）をインキ・塗料用改質剤として用いる場合には、共重合体（A-1）または組成物（F）と、改質すべきインキ・塗料用の合計量に対し、共重合体（A-1）の量として好ましくは0.1～20重量%の量で用いられる。

フィラー分散性改良材

次にフィラー分散性改良材について説明する。

本発明に係るフィラー分散性改良材は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなる。

フィラー分散性改良材であるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント $P O^1$ は、重量平均分子量が通常2,000以上、好ましくは2,000～1,000,000、より好ましくは2,000～500,000、特に好ましくは5,000～100,000の範囲にあることが望ましい。

フィラー分散性改良材であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント P O¹ としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

フィラー分散性改良材であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) の結合部 g¹ は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテル結合であることが好ましい。

フィラー分散性改良材であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のセグメント B¹ は、連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。上記セグメント P O¹ とセグメント B¹ とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメント B¹ は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 500 ~ 1,000,000、より好ましくは 500 ~ 500,000、特に好ましくは 1,000 ~ 500,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント B¹ は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) に対して、好ましくは 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 5 ~ 90 重量%の量で含まれることが好ましい。

5 フィラー分散性改良材であるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のメルトフローレート (MFR ; ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) は、通常 0.01 ~ 2000 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 1000 g/10 分、さらに好ましくは 0.1 ~ 1000 g/10 分であることが望ましい。

10 上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、セグメント P O¹ が、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとのランダム共重合、プロピレンと炭素原子数 4 以上の α -オレフィンとのランダム共重合体のセグメントであることが好ましく、特にエチレンおよび炭素原子数 4 以上の α -オレフィンから選
15 ばれるコモノマー含量が 10 モル%未満のポリプロピレン、炭素原子数 3 以上の α -オレフィンから選ばれるコモノマー含量が 10 モル%未満のポリエチレン、エチレン含量が 10 ~ 90 モル%、炭素原子数 3 以上の α -オレフィン含量が 90 ~ 10 モル%のランダム共重合体、プロピレン含量が 10 ~ 90 モル%、炭素原子数 4 以上の α -オレフ
20 イン含量が 90 ~ 10 モル%のランダム共重合体のセグメントであることが好ましく、結合部 g¹ が、エーテル結合またはエステル結合であることが好ましく、セグメント B¹ が、その溶解度パラメーター δ (cal/cm)^{0.5} が 9 以上であるセグメントであることが好ましく、10 以上のセグメントであることがより好ましい。溶解度パラメータ

ーが9以上のセグメントとしては、例えばポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸メチル、ポリ ϵ -カプロラクタムなどがある。

なお、溶解度パラメーターはポリマー鎖の一次構造さえ判れば公知の方法やデータベース（例えば Polymer Handbook, Fourth Edition, 5 VII, pp. 675）などから容易に求めることができる。

オレフィン系ブロック共重合体（A-1）は、フィラーの分散性、フィラーとの親和性の点から、セグメント $P O^1$ がエチレン・ α -オレフィン共重合体またはポリプロピレンであり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリエチルメタクリレート、スチレン・無水マレイン酸共重合体またはナイロン-6であることが好ましい。

フィラー分散性改良材として好ましいオレフィン系ブロック共重合体（A-1）の例として、より具体的には、

セグメント $P O^1$ がエチレン・プロピレン共重合体（プロピレン含
15 量：10～90モル%、 M_w ：2,000～500,000）であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリエチルメタクリレート（ M_w ：500～500,000）であるブロック共重合体、

セグメント $P O^1$ がポリプロピレン（ M_w ：2,000～500,000）であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 が
20 スチレン・無水マレイン酸共重合体（ M_w ：500～500,000）であるブロック共重合体、

セグメント $P O^1$ がポリプロピレン（ M_w ：2,000～500,000）であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がナイロン-6（ M_w ：500～500,000）であるブロック共重

合体などが挙げられる。

上述したようなオレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなるフィラー分散性改良材は、例えば熱可塑性樹脂と、フィラーとを混合する際に用いられる。熱可塑性樹脂としては上記のような熱可塑性樹脂（C）が挙げられ、ポリオレフィンが好ましい。

フィラー分散性改良材の使用量は特に限定されないが、例えば熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、0.01～100 重量部、好ましくは 0.1～20 重量部の量である。

本発明に係るフィラー分散性改良材は、フィラーとの親和性が高く、フィラーの分散性を向上させうる。このようなフィラー分散性改良材を用いると、フィラーを含有する熱可塑性樹脂組成物の剛性、硬度、耐熱性、耐衝撃性、伸びなどの機械物性を向上させることができる。

（フィラー含有樹脂組成物）

本発明に係るフィラー含有樹脂組成物は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）と、下記フィラー（充填剤）とからなる。

本発明で用いられるフィラーとしては、無機フィラーおよび有機フィラーが挙げられる。

無機フィラーとしては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベント

ナイト、ボロン繊維、炭素繊維、カーボンプラック、カーボンナノファイバー、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどが好ましく用いられる。さらには、上記に例示したような無機フィラーに対し、有機物を化学的に結合させたものも挙げられる。

- 5 また、有機フィラーとしては、全芳香族ポリアミド繊維、脂肪族ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、セルロース繊維などの繊維や、液晶ポリエステル、ポリアミドなどの微分散体などが好ましく用いられる。

- 10 これらのフィラーの中でも層状化合物が好ましく、さらには水、アルコールなどの分散媒に膨潤性または劈開性を有する層状珪酸塩が特に好ましく用いられる。かかる層状珪酸塩は、一般に、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした八面体層を有する2層構造を有するタイプと、シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした八面体層を両側から挟んでなる3層構造を有するタイプに分類される。前者の2層構造タイプとしては、カオリナイト族、アンチゴライト族などが挙げられ、後者の3層構造タイプとしては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族などが挙げられる。

- 20 これらの層状珪酸塩としてより具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲

母、フッ化雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などが挙げられる。

また、本発明では、層状珪酸塩を有機物で処理したもの（以下、有機修飾珪酸塩と称する場合もある）も層状珪酸塩として用いることができる。

有機物で処理する層状珪酸塩としては、上記層状珪酸塩の中でも、膨潤性、劈開性の点から、スメクタイト族、バーミキュライト族およびマイカ族が好ましく、スメクタイト族が特に好ましい。スメクタイト族としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライトを例示できる。

有機修飾珪酸塩は、例えば層状珪酸塩を分散媒に浸漬して膨潤または劈開させ、次いで層状珪酸塩の層間のイオンを有機化して調製することができる。

層状珪酸塩を膨潤または劈開させる分散媒は、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルコール類、水、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトンなどが挙げられ、メタノールなどのアルコール類または水が好ましい。

このように膨潤または劈開させた層状珪酸塩は、層間のイオンを有機化する。層間のイオンがナトリウムイオンなどのカチオンの場合、有機アンモニウムイオンと交換することが好ましい。交換反応に用いる化合物としては、12-アミノドデカン酸、塩化ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

本発明に係るフィラー含有樹脂組成物は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）が通常10～90重量部、好ましくは20～80重量部と、フィラーが通常90～10重量部、好ましくは80～20重量部とからなる。

- 5 本発明に係るフィラー含有樹脂組成物は、2種以上のオレフィン系ブロック共重合体を含んでいてもよく、2種以上のフィラーを含んでいてもよい。

また、本発明に係るフィラー含有樹脂組成物は、上記熱可塑性樹脂（C）、核剤、その他合成樹脂に用いられる従来公知の添加剤を
10 任意の割合で含んでいてもよい。熱可塑性樹脂（C）は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

配合量は特に限定されないが、熱可塑性樹脂（C）100重量部に対し、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）を、通常0.01～150重量部、フィラーを0.01～300重量部、好ましくは
15 オレフィン系ブロック共重合体（A-1）を0.1～20重量部、フィラーを0.1～40重量部、さらに好ましくはオレフィン系ブロック共重合体（A-1）を0.5～10重量部、フィラーを0.5～20重量部の量で用いることが好ましい。

また、上記フィラー含有樹脂組成物を熱可塑性樹脂に配合する場合、
20 熱可塑性樹脂100重量部に対し、上記フィラー含有樹脂組成物を0.01～450重量部、好ましくは0.1～60重量部、さらに好ましくは1～30重量部の量で用いることが好ましい。

（フィラー含有樹脂組成物の製法）

本発明に係るフィラー含有樹脂組成物は、上記オレフィン系プロ

ック共重合体（A-1）とフィラーとを混合することにより調製することができる。

混合方法としては、あらゆる混合方法を採用することができ、例えばオレフィン系ブロック共重合体（A-1）とフィラーとを溶媒に分散させた後、溶媒を除去する方法、ロール、押出機、ブラベンダーなどの装置を用いてオレフィン系ブロック共重合体（A-1）とフィラーとを熔融混合する方法、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどでオレフィン系ブロック共重合体（A-1）とフィラーとを粉体状態で混合する方法などが挙げられる。

10 また、フィラー含有樹脂組成物の製造方法としては、炭素原子数が2～20のオレフィンを重合または共重合した後、前記重合により得られたポリオレフィンとフィラーとの存在下に、連鎖重合性モノマー、例えばラジカル重合性モノマー、開環重合性モノマー、イオン重合性モノマーなどを重合または共重合する方法がある。具体的には、上述したようなオレフィン系ブロック共重合体（A-1）の製造方法において、ラジカル重合、開環重合、イオン重合をフィラーの存在下に行う。

20 このような方法で使用するフィラーとしては、膨潤性または劈開性のある層状化合物が好ましく、有機修飾珪酸塩がより好ましく、層間のイオンが有機アンモニウムイオンで交換された有機修飾珪酸塩であることが特に好ましい。なお、ここで用いられる有機修飾珪酸塩は、さらにラジカル重合性モノマーまたは開環重合性モノマーが含浸されていてもよく、トルエン、キシレン、ヘキサン、デカンなどの重合溶媒が含浸されていてもよい。

このような方法で得られたフィラー含有樹脂組成物は、フィラーがオレフィン系ブロック共重合体（A-1）中に非常に良好に分散しており、かつオレフィン系ブロック共重合体（A-1）とフィラーとの界面の接着性に優れ、弾性率や耐熱性などの物性に優れる。

5 （用途）

本発明のフィラー分散性向上材は、フィラーを用いる熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂に用いることができ、ポリオレフィンに用いることが好ましい。

また本発明のフィラー分散性向上材を含有する熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂組成物、ならびにフィラー含有樹脂組成物は、公知のあらゆる方法で成形することができる。

例えばカレンダー成形、押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピング成形などで製造することができる。

押出成形では、シートまたはフィルム（未延伸）、パイプ、チューブ、電線などを成形することができる。

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、例えばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法インフレーションフィルムを製造することもできる。

20 フィラメントは、例えば溶融した組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。

射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、組成物を種々の形状に射出成形して製造することができる。

ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件

を採用して製造することができる。

スタンピング成形としてはスタンピングモールド成形が挙げらる。

このような方法により得られる成形体は、家庭用品から工業用品に至る広い用途で用いられる。このような方法により得られる成形体としては、電気部品、電子部品、自動車用部品、機械機構部品、食品容器、フィルム、シート、繊維などが挙げられ、より具体的には、例えばプリンター、パソコン、ワープロ、キーボード、PDA（小型情報端末機）、電話機、ファクシミリ、複写機、ECR（電子式金銭登録機）、電卓、電子手帳、電子辞書、カード、ホルダー、文具などの事務・OA機器；洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照明器具、ゲーム機、アイロン、炬燵などの家電機器；TV、VTR、ビデオカメラ、ラジカセ、テープレコーダー、ミニディスク、CDプレイヤー、スピーカー、液晶ディスプレイなどのAV機器；コネクター、リレー、コンデンサー、スイッチ、プリント基板、コイルボビン、半導体封止材料、電線、ケーブル、トランス、偏向ヨーク、分電盤、時計などの電気・電子部品および通信機器などが挙げられる。

また、座席（詰物、表地など）、ベルト、天井張り、コンバーチブルトップ、アームレスト、ドアトリム、リアパッケージトレイ、カーペット、マット、サンバイザー、ホイールカバー、マットレスカバー、エアバック、絶縁材、吊り手、吊り手帯、電線被服材、電気絶縁材、塗料、コーティング材、上張り材、床材、隔壁、デッキパネル、カバー類、合板、天井板、仕切り板、側壁、カーペット、壁紙、壁装材、外装材、内装材、屋根材、防音板、断熱板、窓材など

の自動車、車両、船舶、航空機および建築用材料；衣類、カーテン、シート、合板、合繊維板、絨毯、玄関マット、シート、バケツ、ホース、容器、眼鏡、靴、ケース、ゴーグル、スキー板、ラケット、テント、楽器などの生活・スポーツ用品などが挙げられる。

- 5 さらには、シャンプーや洗剤などのボトル、食用油、醤油などの調味料ボトル、ミネラルウォーターやジュースなどの飲料用ボトル、弁当箱、茶碗蒸し用椀などの耐熱食品用容器、皿、箸などの食器類、その他各種食品容器や、包装フィルム、包装袋などが挙げられる。

- 10 本発明のフィラー分散性向上材は、従来公知のポリオレフィンに比べ、フィラーとの親和性が高く、フィラーの分散性を向上させることができる。

- 15 本発明に係るフィラー含有樹脂組成物は、剛性、硬度、耐熱性、耐衝撃性、伸びなどの機械物性に優れる。また、このフィラー含有樹脂組成物は、特にポリオレフィンへの分散性が高い。このフィラー含有樹脂組成物を樹脂例えばポリオレフィンに配合すると、少量の添加でポリオレフィンの機械物性を向上させることができる。例えば射出成形用ポリプロピレンアロイや、エチレン・プロピレンゴム、電線用ポリエチレンなどに用いると、成形性が向上し、剛性、硬度、耐熱性、耐衝撃性、伸びなどの機械物性が向上する。

- 20 本発明に係るフィラー含有樹脂組成物の製造方法は、フィラーが樹脂中に微分散し、フィラーと樹脂との親和性に優れた組成物を得ることができる。このようにして得られた組成物は、例えばポリオレフィン樹脂へ少量の添加で機械物性を向上させることができる。

分散体

本発明に係る分散体は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）が液相に分散されてなる。

このような分散体には、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）が水に分散している水性樹脂分散体、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）が有機媒体に分散している油性樹脂分散体がある。

水性樹脂分散体

まず、水性樹脂分散体について説明する。

10 本発明に係る水性樹脂分散体は、上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）が水に分散されている。

水性樹脂分散体に用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）、水性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物（D）
15 に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント P O¹ は、重量平均分子量が通常 2,000 以上、好ましくは 2,000 ~ 1,000,000、より好ましくは 10,000 ~ 800,000、特に好ましくは 50,000 ~ 500,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント P O¹ としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -
20 オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの 4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

水性樹脂分散体に用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）、水性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）の結合部 g^1 は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテル結合であることが好ましい。

水性樹脂分散体に用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）、水性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント B^1 は、連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。上記セグメント $P O^1$ とセグメント B^1 とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメント B^1 は、重量平均分子量が通常 500 以上、好ましくは 500 ~ 1,000,000、より好ましくは 2,000 ~ 800,000、特に好ましくは 10,000 ~ 500,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント B^1 は、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）に対して、好ましくは 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 1 ~ 90 重

量%の量で含まれることが好ましい。

水性樹脂分散体に用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)、水性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、230℃、荷重2.16 kg) は、通常0.01~200 g/10分、好ましくは0.05~100 g/10分、さらに好ましくは0.05~80 g/10分であることが望ましい。

水性樹脂分散体に用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)、水性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、良好な水性分散性と、ポリオレフィンとのヒートシール性に優れる点から、セグメント P⁰¹ がエチレン単独重合体、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのランダム共重合体 (炭素原子数3~20の α -オレフィン含量: 10モル%未満)、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体 (エチレン含量: 10モル%未満)、プロピレンと炭素原子数4~20の α -オレフィンとのランダム共重合体 (炭素原子数4~20の α -オレフィン含量: 10モル%未満)、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのランダム共重合体 (エチレン含量: 10~90モル%、炭素原子数3~20の α -オレフィン含量: 90~10モル%) またはプロピレンと炭素原子数4以上の α -オレフィンとのランダム共重合体 (プロピレン含量: 10~90モル%、炭素原子数4~20の α -オレフィン含量: 90~10モル%) であり、セグメント B¹ がポリメチルメタク

リレートなどの(メタ)アクリル酸およびその誘導体の単独重合体もしくは(メタ)アクリル酸およびその誘導体から選ばれる2種以上のモノマーの共重合体、またはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの炭素原子数2~4のポリアルキレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリ(2-ヒドロキシアルキルメタクリレート)などのポリヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートであることが好ましい。

好ましいオレフィン系ブロック共重合体(A-1)の例として、より具体的には、

10 セグメント $P O^1$ がポリエチレン(M_w : 2,000~100万)であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリエチレングリコール(M_w : 500~100万)であるブロック共重合体、

15 セグメント $P O^1$ がポリエチレン(M_w : 2,000~100万)であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)(M_w : 500~100万)であるブロック共重合体、

20 セグメント $P O^1$ がポリエチレン(M_w : 2,000~100万)であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリビニルアルコール(M_w : 500~100万)であるブロック共重合体、

セグメント $P O^1$ がポリプロピレン(M_w : 2,000~100万)であり g^1 部がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリエチレングリコール(M_w : 500~100万)であるブロック共重合体、

セグメント $P O^1$ がエチレン・ブテン共重合体(ブテン含量: 0.

1 ～ 30 モル %、 M_w : 2,000 ～ 100 万) であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリエチレングリコール (M_w : 500 ～ 100 万) であるブロック共重合体、

セグメント PO^1 がホモポリプロピレン (M_w : 2,000 ～ 100 万) であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリ (ヒドロキシエチルアクリレート) (M_w : 500 ～ 100 万) であるブロック共重合体、

セグメント PO^1 が LLDPE (M_w : 2,000 ～ 100 万) であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリ (ビニルピロリドン) (M_w : 500 ～ 100 万) であるブロック共重合体、

セグメント PO^1 がエチレン・オクテン共重合体 (M_w : 2,000 ～ 100 万) であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリ (アクリルアミド) (M_w : 500 ～ 100 万) であるブロック共重合体などが挙げられる。

上述したようなオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) を分散体を使用すると、従来知られているポリオレフィンを極性モノマーで変性した変性ポリオレフィンを使用した場合に比べて、分散粒径が小さく、粒度分布の狭い分散体を得られる。

本発明に係る水性樹脂分散体は、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) が水に分散されてなる。

本発明の水性樹脂分散体は、必要に応じて本発明の目的を損なわ

ない範囲内で、変性ポリオレフィンおよび／または界面活性剤を含んでいてもよい。

（変性ポリオレフィン）

変性ポリオレフィンは、炭素原子数 2 ～ 20 の α -オレフィンから
5 得られた重合体を、エチレン性不飽和カルボン酸化合物でグラフト
変性したものである。

変性ポリオレフィンの原料であるポリオレフィン（原料ポリオレ
フィン）の粘度平均分子量は、通常 1,000 ～ 50,000、好まし
くは 2,000 ～ 30,000、さらに好ましくは 5,000 ～ 10,0
10 000 である。また、180℃で測定した熔融粘度は、良好な乳化性
を得るために通常 10 ～ 5,000 cps、好ましくは 20 ～ 2,00
0 cps、更に好ましくは 30 ～ 1,000 cps である。

このような原料ポリオレフィンの製造方法は、従来公知の種々の
方法が採用できる。例えば上述したようなメタロセン系触媒などの
15 遷移金属触媒を用いて α -オレフィンを所定の分子量となるように重
合する方法、遷移金属触媒を用いて重合した高分子量のポリオレフ
ィンを加熱減成して製造する方法などが挙げられる。

上記原料ポリオレフィンをグラフト変性する際に用いられるエチ
レン性不飽和カルボン酸化合物としては、分子中にエチレン性不飽
20 和結合を有し、かつカルボン酸、カルボン酸無水物を有する化合物、
およびそれらの誘導体が挙げられる。

具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、
マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒド
ロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシス-ビスクロ[2,

2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（ナジック酸TM）、メチル-エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（メチルナジック酸TM）などのエチレン性不飽和カルボン酸およびこれらの酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸誘導体が挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸誘導体として具体的には、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルなどが挙げられる。

これらの中では、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルが好ましい。

これらのエチレン性不飽和カルボン酸化合物は、単独でもしくは2種以上組合わせて、または本発明の効果を損なわない範囲内で他のモノマーと組み合わせて使用することができる。

上記エチレン性不飽和カルボン酸化合物と組み合わせて使用できるモノマーとしては、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリルアミン、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、アミノスチレンなどのアミノ基含有エチレン性不飽和化合物；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アリルアルコールなどの水酸基含有エチレン性不飽和化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-イソプロピル

スチレン、*m*-イソプロピルスチレン、*p*-イソプロピルスチレンなどのスチレン系炭化水素化合物などが挙げられる。このとき、全グラフトモノマー成分中に含まれるエチレン性不飽和カルボン酸化合物の割合は、50以上であることが好ましい。

- 5 上記変性ポリオレフィンの製造は、公知の方法、例えば特公昭52-22988号公報に記載の方法に従って行うことができる。具体的には、例えば原料ポリオレフィンを軟化点以上の温度で加熱溶解し、攪拌しながら、エチレン性不飽和カルボン酸化合物と過酸化物とを同時に逐次滴下してグラフト共重合反応させる方法などの方法により行うことができる。

変性ポリオレフィンの粘度平均分子量は通常1,000～50,000、好ましくは2,000～20,000、さらに好ましくは5,000～10,000である。

- 15 また、変性ポリオレフィンに含まれるエチレン性不飽和カルボン酸化合物単位の量は、通常変性ポリオレフィン100g当たり 1.0×10^{-3} ～0.2モル当量、好ましくは 5.0×10^{-3} ～0.15モル当量、さらに好ましくは0.01～0.1モル当量である。

上記変性ポリオレフィンは、1種単独でも2種以上を混合して使用することもできる。

- 20 (界面活性剤)

界面活性剤としては、例えばアルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物のNa塩、クレゾール・シェファー酸ホルムアルデヒド縮合物のNa塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸Na塩、リグニンスルホン酸Ca塩、メラ

ニン樹脂スルホン酸Na塩、特殊ポリアクリル酸塩、グルコン酸塩、
オレフィン・マレイン酸塩コポリマー、カルボキシメチルセルロー
スNa塩、金属石鹼（Zn、Al、Na、K塩）、オレイン酸K塩、オ
レイン酸Na塩、ステアリン酸K塩、ステアリン酸Na塩、牛脂酸K
5 塩、牛脂酸Na塩、ステアリン酸トリエタノールアミン塩などのスル
フオン酸またはカルボン酸型のアニオン系界面活性剤；脂肪酸モノ
グリセライド、ソルビタン脂肪酸エステル、シュガー脂肪酸部分エ
ステル、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン
アルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、
10 ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエ
チレンソルビトール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレングリ
セリン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪アミン、ポリ
オキシエチレン（硬化）ヒマシ油、ポリオキシエチレングリコール
脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン・プロ
15 ックポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコー
ル、ポリビニルピロリドン、メチルセルロースなどの非イオン系界
面活性剤；アルキルアンモニウムクロライド、トリメチルアルキル
アンモニウムブロマイド、アルキルピリジニウムクロライドなどの
カチオン系界面活性剤；ジメチルアルキルベタイン、アルキルグリ
20 シンなどの両性界面活性剤などが挙げられる。

これらの中でもより安定な水性樹脂分散体得られることから、
アニオン系界面活性剤を用いることが好ましく、その中でも高級脂
肪酸類、特に炭素原子数10～20の飽和または不飽和の高級脂肪
酸の塩、特にアルカリ金属塩を好適なものとして挙げられる

具体的には、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸、リンデン酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、牛脂酸などのアルカリ金属塩などが挙げられる。

上記界面活性剤は1種または2種以上組合わせて使用することができる。

(水性樹脂分散体の製法)

本発明に係る水性樹脂分散体は、例えば上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D)、および必要に応じて配合される変性ポリオレフィン、界面活性剤、各種配合剤を水性分散媒に分散させることにより製造することができる。具体的には下記 (1)、(2) の方法などがある。

(1) 上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) をトルエン、キシレンなどの有機溶媒に10～50重量%の濃度となるように溶解した後、これをメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの親水性溶媒および乳化剤と共に水に加え、ホモミキサーなどにより攪拌して乳化物を得、次いでエバポレーターなどにより前記有機溶媒および乳化剤を除去する方法。

(2) 上記オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) またはオレフィン系重合体組成物 (D) を熔融混練した後、熔融混練物に水を添加して、樹脂が熔融状態のままで樹脂と水とを混練する工程、および変性ポリオレフィンが未中和の場合には塩基性物質を添加する工程を

同時または逐次行う方法が挙げられる。

これらの中でも（２）の方法で水性樹脂分散体を製造することが好ましい。

以下、上記（２）の方法をより詳細に説明する。まずオレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を溶融混練する。溶融混練の際の温度は、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）の融点以上またはオレフィン系重合体組成物（D）に含まれる樹脂のうち高いものの方の融点以上、好ましくは溶融粘度が 10^5 poise 以下になる温度以上である。

次に、溶融混練物に水を添加し、樹脂固形分が分散粒子となるように樹脂が溶融状態のまま樹脂と水とを混練する。この工程で未中和および／または未ケン化の変性ポリオレフィンを使用した場合には、これらを中和するに必要な塩基性物質を添加することができる。

塩基性物質としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アミンなどの水中で塩基として作用する物質；アルカリ金属の酸化物、水酸化物、弱酸塩、水素化物；アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、弱酸塩、水素化物などの水中で塩基として作用する物質、これらの金属のアルコキシドなどを挙げることができる。このような物質の例を以下に示す。

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属としては、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、

アミンとしては、ヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどの無機アミン、メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、シクロヘ

キシルアミンなどが挙げられ、

- アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、水素化物としては、例えば酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、
5 酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化カルシウムなどが挙げられ、

- アルカリ金属およびアルカリ土類金属の弱酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、
10 炭酸水素カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウムなどが挙げられ、

アンモニアおよびアミンの化合物としては、例えば水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの四級アンモニウム化合物などが挙げられる。

- 15 塩基性物質は、そのまま添加してもよいが、好ましくは水溶液として添加する。

前述した樹脂固形分を分散粒子とする工程と、未中和および／または未ケン化の変性ポリオレフィンを中和する工程とは逐次的に行ってもよいし、同時に行ってもよい。

- 20 熔融混練手段は、公知のいかなる方法でも良いが、ニーダー、バンバリーミキサー、多軸スクリュウ押出機を好適に例示することができる。

水を逐次添加して熔融混練し製造された熔融樹脂が分散した水性分散体は、その後室温まで自然にまたは人工的に冷却される。この

時に分散粒子は固化し、安定な水性樹脂分散体となる。

本発明に係る水性樹脂分散体の製造にあたっては、通常水性樹脂分散体に使用することのできる各種副資材、例えば安定化剤、湿潤剤、起泡剤、消泡剤、凝固剤、ゲル化剤、老化防止剤、可塑剤、充填剤、着色剤、付香剤、粘着防止剤、離型剤などと併用してよいことはもちろんのことである。

このようにして得られる本発明に係る水性樹脂分散体に含まれる分散粒子は一般に球状であるが、必ずしも球状である必要はない。分散粒子の平均粒径は特に限定されないが、通常 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である。また、水性樹脂分散体中の粒子濃度（固形分濃度）は特に限定されないが、通常 $5 \sim 40$ 重量％である。

（用途）

本発明に係る水性樹脂分散体は、従来、接着が困難であったポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンの接着に適しており、ポリオレフィン同士またはポリオレフィンと他の材料との接着に有効である。

他の材料としては、クロス、繊維、プラスチック、紙、金属など任意のものが挙げられる。

クロスまたは繊維としては、例えば木綿、麻などの天然繊維；ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維、金属繊維などの無機繊維；ビスコースレーヨン、キュプラなどの再生繊維；ジー又はトリ乙酸セテート繊維などの半合成繊維；ナイロンー6、ナイロンー66、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）繊維；芳香族ポリアミド繊維、アクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリオレフィン繊

維、ならびに不溶化または難溶化されたポリビニルアルコール繊維などが挙げられる。短繊維の場合はブロック加工による接着に適用可能である。

プラスチックとしては、ポリオレフィン以外に、ポリ塩化ビニル、
5 A B S、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、エポキシ樹脂などからなる任意のものがあり、その形状もシート、フィルム、その他の成形物も接着の対象となる。

本発明の水性樹脂分散体は従来の水性分散型接着剤と同様に被接着面に塗布し、必要により加熱乾燥して接着を行うことができる。

10 本発明に係る水性樹脂分散体は、接着強度に優れたポリオレフィン用の接着剤となりうる。

油性樹脂分散体

次に、油性樹脂分散体について説明する。

本発明に係る油性樹脂分散体は、上記オレフィン系ブロック共重
15 合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）が有機媒体に分散されている。

油性樹脂分散体に用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）、油性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント P O
20 ¹ は、重量平均分子量が通常 2,000 以上、好ましくは 2,000 ~ 1,000,000、より好ましくは 10,000 ~ 800,000、特に好ましくは 50,000 ~ 500,000 の範囲にあることが望ましい。

セグメント P O¹ としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合

体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

5 油性樹脂分散体に用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）、油性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）の結合部 g^1 は、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテル結合であることが好ましい。

10 油性樹脂分散体に用いられるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）、油性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物（D）に含まれるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）のセグメント B^1 は、連鎖重合反応で得られる官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および／またはヘテロ原子を含む繰返し単位
15 を含む官能性セグメントであることが好ましく、より好ましくはラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られる官能性セグメントであり、特に好ましくはラジカル重合反応または開環重合反応で得られる官能性セグメントである。

官能性セグメントとしては、上記と同様のものが挙げられる。上
20 記セグメント $P O^1$ とセグメント B^1 とは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

このセグメント B^1 は、重量平均分子量が通常500以上、好ましくは500～1,000,000、より好ましくは2,000～800,000、特に好ましくは10,000～500,000の範囲にあるこ

とが望ましい。

セグメント B¹ は、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) に対して、好ましくは 0.01 ~ 99.99 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、より好ましくは 1 ~ 95 重量%、特に好ましくは 1 ~ 90 重量%の量で含まれることが好ましい。

油性樹脂分散体に用いられるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)、油性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) は、通常 0.01 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 100 g/10 分、さらに好ましくは 0.05 ~ 80 g/10 分であることが望ましい。

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1)、油性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物 (D) に含まれるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) は、良好な溶剤への分散性と、ポリオレフィンとのヒートシール性に優れる点から、セグメント P O¹ がエチレン単独重合体、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとのランダム共重合体 (炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィン含量: 10 モル%未満)、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体 (エチレン含量: 10 モル%未満)、プロピレンと炭素原子数 4 ~ 20 の α -オレフィンとのランダム共重合体 (炭素原子数 4 ~ 20 の α -オレフィン含量: 10 モル%未満)、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとのランダム共重合体 (エチレン含量: 10 ~ 90 モル%、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィン含量:

90～10モル%)またはプロピレンと炭素原子数4以上の α -オレフィンとのランダム共重合体(プロピレン含量:10～90モル%、炭素原子数4～20の α -オレフィン含量:90～10モル%)であり、セグメントB¹がポリメチルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸およびその誘導体の単独重合体もしくは(メタ)アクリル酸およびその誘導体から選ばれる2種以上のモノマーの共重合体、またはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの炭素原子数2～4のポリアルキレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリ(2-ヒドロキシアルキルメタクリレート)などのポリヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートであることが好ましい。

オレフィン系ブロック共重合体(A-1)、油性樹脂分散体に用いられるオレフィン系重合体組成物(D)に含まれるオレフィン系ブロック共重合体(A-1)は、安定な分散性、良好なヒートシール性が得られる点で、セグメントP O¹がエチレン単独重合体、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体(炭素原子数3～20の α -オレフィン含量:10モル%未満)、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体(エチレン含量:10モル%未満)、プロピレンと炭素原子数4～20の α -オレフィンとのランダム共重合体(炭素原子数4～20の α -オレフィン含量:10モル%未満)、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体(エチレン含量:10～90モル%、炭素原子数3～20の α -オレフィン含量:90～10モル%)またはプロピレンと炭素原子数4以上の α -オレフィンとのランダム共重合体(プロピレン含量:10～90モル%、炭素原子数4～20の

α -オレフィン含量：90～100モル%）であり、セグメントB¹がポリメチルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸およびその誘導体の単独重合体もしくは(メタ)アクリル酸およびその誘導体から選ばれる2種以上のモノマーの共重合体、またはポリカプロラクトンなどのポリ環状エステルであることが好ましい。

好ましいオレフィン系ブロック共重合体(A-1)の例として、より具体的には、

セグメントPO¹がポリプロピレン(Mw：2,000～100万)であり、結合部g¹がエーテル結合であり、セグメントB¹がポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)(Mw：500～100万)であるブロック共重合体、

セグメントPO¹がポリプロピレン(Mw：2,000～100万)であり、結合部g¹がエーテル結合であり、セグメントB¹がポリエチレングリコール(Mw：500～100万)であるブロック共重合体、

セグメントPO¹がエチレン・ブテン共重合体(ブテン含量：0.1～30モル%、Mw：2,000～100万)であり、結合部g¹がエーテル結合であり、セグメントB¹がポリカプロラクトン(Mw：500～100万)であるブロック共重合体、

セグメントPO¹がエチレン・オクテン共重合体(オクテン含量：0.1～30モル%、Mw：2,000～100万)であり、結合部g¹がエーテル結合であり、セグメントB¹がポリカプロラクトン(Mw：500～100万)であるブロック共重合体、

セグメントPO¹がエチレン・オクテン共重合体(オクテン含量：

0.1～30モル%、 M_w ：2,000～100万）であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリメチルメタクリレート（ M_w ：500～100万）であるブロック共重合体、

セグメント PO^1 がエチレン・オクテン共重合体（オクテン含量：
5 0.1～30モル%、 M_w ：2,000～100万）であり、結合部 g^1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がポリカプロラクトン（ M_w ：500～100万）であるブロック共重合体、

セグメント PO^1 がエチレン・オクテン共重合体（オクテン含量：
0.1～30モル%、 M_w ：2,000～100万）であり、結合部 g^1
10 1 がエーテル結合であり、セグメント B^1 がスチレン・無水マレイン酸共重合体（ M_w ：500～100万）であるブロック共重合体などが挙げられる。

上述したようなオレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を分散体を使用すると、従来知られて
15 いるポリオレフィンを極性モノマーで変性した変性ポリオレフィンを使用した場合に比べて、有機媒体に対する分散性に優れ、ポリプロピレン塗装用のプライマーとして使用した場合に塗料との密着性に優れる。

本発明に係る油性樹脂分散体は、上記オレフィン系ブロック共重
20 合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）が有機媒体に固体状で分散されたものである。

有機媒体としては、ポリオレフィンに対して親溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロヘキサン、

シクロヘキセン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族系炭化水素、エタノール、イソプロパノールなどの脂肪族アルコール；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる。

また、ポリオレフィンに対して貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、セルソルブ類などが挙げられる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン、無水酢酸、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル、エチルセルソルブ、メチルセルソルブなどが挙げられる。

これらは、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができるが、特に親溶媒と貧溶媒とを混合して使用することが、油性樹脂分散体の低温流動性、分散安定性の点から好ましい。なお親溶媒と貧溶媒の比は特に限定されるものではない。

本発明の油性樹脂分散体中には、発明の目的を損なわない範囲において、それ自体公知の顔料、充填剤、安定剤その他の配合剤を任意に配合することができる。

(油性樹脂分散体の製法)

本発明の油性樹脂分散体を製造するには、例えば上記オレフィン

系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を、上記有機媒体に混合し、加熱することにより完全に溶解させる。溶解時の温度は通常100℃～150℃である。次いで、該溶液を冷却し、オレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系
5 重合体組成物（D）を析出させる。このとき、60～100℃の範囲で析出するように予め有機媒体の組成を設定し、かつ平均冷却速度を1～20℃／時間、好ましくは2～10℃／時間に調節することが好ましい。また、親溶媒のみからなる有機媒体にオレフィン系ブロック共重合体（A-1）またはオレフィン系重合体組成物（D）を
10 溶解し、析出が終了した後に貧溶媒を加えて、さらに析出を行ってもよい。

このようにして得られる本発明に係る油性樹脂分散体に含まれる分散粒子は一般に球状であるが、必ずしも球状である必要はない。分散粒子の平均粒径は特に限定されないが、通常1～20μm、好
15 ましくは5～15μmである。また、樹脂分散体中の粒子濃度（固形分濃度）は特に限定されないが、通常5～40重量％である。

（用途）

本発明の油性樹脂分散体は、金属同士、ポリオレフィン同士、または金属とポリオレフィンとの接着剤やヒートシール剤として優れた
20 接着性能を示すため、薬剤のPTP包装用接着剤、ラミネート用接着剤、塗料用原料またはプライマーとしても有効に使用される。

本発明に係る油性樹脂分散体は、有機媒体に対する分散安定性に優れ、ポリオレフィンと、金属や極性樹脂とを接着する際に良好な接着性を示す。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

5 [触媒溶液の調製]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 10.0 mg を秤量し、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液をアルミニウム原子が 17.2 mmol となるように加え、23℃で15分間超音波照射を行った。次いで適量のトルエンを添加して全体を 50 ml とし、これを触媒溶液とした。

[エチレン／ノルボルネン共重合]

十分に窒素置換した内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブに、室温、窒素雰囲気下でノルボルネンを 20 g 含むシクロヘキササン溶液 600 ml を装入した。次いで、トリイソブチルアルミニウム 0.6 mmol を添加し、系内をエチレンで置換した。エチレンで加圧、さらに昇温し、系内の温度が 70℃、全圧が 0.7 MPa とした。そこで上記のように調製した触媒溶液 12.8 ml を反応器内へ加圧窒素を用いて圧入し、重合を開始した。その後はエチレンのみを供給し、全圧 0.7 MPa、70℃で5分間重合を行った。重合開始から 5 分後、イソプロパノール（IPA）5 ml を加圧窒素を用いて反応器内へ圧入して、重合反応を停止させた。

脱圧後ポリマー溶液を取り出し、水 1 リットルに対し濃塩酸 5 ml を添加した水溶液と該ポリマー溶液とを、1：1の割合でホモミ

キサーを用いて強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後水相を分離除去し、さらに水洗を2回行って重合液相を精製分離した。

次いで精製分離した重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触
5 させ、共重合体を析出させた後、固体部（共重合体）をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらにポリマー中に残存する未反応のノルボルネンを抽出するため、この固体部を40 g／リットルとなるようにアセトン中に投入して、抽出操作を60℃で2時間行った。抽出処理後固体部をろ過により採取し、窒素流通下、13
10 0℃、350 mmHgで12時間減圧乾燥した。

このようにして得られたエチレン・ノルボルネン共重合体（P(Et／NBR)）の収量は25.7 gであった。したがって触媒活性は41.8 kg／mmol-Zr・hrであった。IR分析の結果、ノルボルネン含量は8.5モル％であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在
15 していた。また、GPC測定の結果、Mw（重量平均分子量）は140,000であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 mlの脱気乾燥テトラヒドロフラン（THF）で懸濁させた前記末端不飽和エチレ
20 ン・ノルボルネン共重合体20 gを、磁気撹拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン（9-BBN）のTHF溶液（0.5 M）2.3 mlを加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間撹拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・ノルボ

ルネン共重合体 (P (Et/NBR) - B) を得た。

[スチレン重合]

密閉したフラスコに前記の P (Et/NBR) - B 20 g を入れ、乾燥
スチレン (S t) 11.4 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあ
5 と、1.5 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温
で135時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を
停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰
囲気下、24時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成
分としてエチレン・ノルボルネン共重合体 - O - ポリスチレンジブ
10 ロック共重合体 (P (Et/NBR) - O - P S t) を得た。

下記式により算出したポリスチレン (P S t) 部の重量平均分子
量 (Mw_2) は50,000であった。

$$Mw_2 = Mw_1 \cdot (W_2 - W_1) / W_1$$

上記式において

15 Mw_1 : P (Et/NBR) 部の Mw

Mw_2 : P S t 部の Mw

W_1 : スチレン重合に使用した P (Et/NBR) - B の重量

W_2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

20 このようにして調製したジブロック共重合体は、MFR (230℃) が0.5 g/10分であり、 Mw/Mn が2.2であった。

実施例 2

[エチレン・プロピレン・トリエン共重合]

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレ

ープに、室温、窒素雰囲気下で精製ヘプタン 65 ml、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DMDT) 24 ml、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液をアルミニウム原子換算で 0.75 mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液をホウ素原子当たり 0.021 mmol 5 添加した。次いでプロピレンを 9 リットル添加した後、反応器を昇温した。系内が 60℃ になった時点でエチレンの供給を開始し、0.9 MPa まで加圧する。系内の温度が 70℃、全圧が 0.9 MPa となった時点で (N-t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタンジクロライドのトルエン溶液をチタン原子にして 0.00105 mmol 反応器内へ加圧窒素を用いて圧入し、重合を開始した。全圧 0.9 MPa、70℃ を保ち、30 分間重合を行った。重合開始から 30 分後、メタノール 50 ml を添加して、重合反応を停止させた。冷却、脱圧後ポリマー溶液を取り出し、約 3 リットルのメタノールに投入してポリマーを析出させた。 15 次いでミキサーカットを行い、さらに約 2 リットルのメタノールでミキサー洗浄を行った後、窒素流通下、100℃、400 mmHg で 12 時間減圧乾燥した。

このようにして得られたエチレン・プロピレン・トリエン共重合体 (EPT) の収量は 31.6 g であった。したがって触媒活性は 6 20 0.2 kg / mmol-Ti · hr であった。IR 分析の結果、エチレン含量は 69 モル%、プロピレン含量は 28 モル%、DMDT 含量は 3 モル% であった。また、GPC 分析の結果、Mw は 180,200 であった。

〔ヒドロホウ素化〕

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記 EPT 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 1.8 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後、5 後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有する EPT (EPT-B) を得た。

〔スチレン／ビニルピリジン共重合〕

密閉したフラスコに前記 EPT-B 20 g を入れ、乾燥スチレン (St) 8.9 g、乾燥ビニルピリジン (VPy) 0.9 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.1 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で30時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分として EPT-O- (スチレン・ビニルピリジン共重合体) ジブロック共重合体 (EPT-O-P (St/VPy)) を得た。15

下記式により算出したスチレン・ビニルピリジン共重合部 (P (St/VPy)) の重量平均分子量 (M_w^2) は10,000であった。

$$20 \quad M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : EPT 部の M_w

M_w^2 : P (St/VPy) 部の M_w

W^1 : St/VPy 共重合に使用した EPT-B の重量

W₂: ジブロック共重合体の収量をそれぞれ示す。

実施例 3

[オレフィン重合]

- 5 十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブに、精製した 4-メチル-1-ペンテン (4 MP-1) 1 リットルを装入し、系内をエチレンで置換した後、メチルアルミノキサンのトルエン溶液をアルミニウム原子換算で 5.0 mmol-Al 装入した。次いで系内を 40℃ とし、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドを、ジルコニウム原子換算で 5.0×10^{-4} mmol-Zr
- 10 添加した。その後エチレンを導入し、全圧 0.8 MPa として重合を開始した。その後はエチレンのみを供給し、全圧 0.8 MPa、45℃ で 1 時間重合を行った。

- 重合終了後、得られたスラリーに少量のメタノールを添加した後、
- 15 スラリー全量を 4 リットルのメタノールに投入した。析出したポリマーをろ過、80℃で一晩乾燥し、54 g のポリマーを得た。ジルコニウム原子当たりの活性は 108 kg / mmol-Zr であった。得られたポリマーの MFR は 1.73 g / 10 分、Mw は 78,000 であった。IR 分析の結果、4 MP-1 含量は 8 モル%であり、ポリ
- 20 マー末端には不飽和結合が存在していた。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端不飽和エチレン・4 MP-1 共重合体 8.5 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の

THF 溶液 (0.5 M) 1.8 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・4MP-1 共重合体 (P(Et/4MP-1)-B) を得た。

5 [メチルメタクリレート重合]

密閉したフラスコに前記の P(Et/4MP-1)-B 8.5 g を入れ、乾燥メチルメタクリレート (MMA) 8.4 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.1 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で4時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分としてエチレン・4MP-1 共重合体-O-ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (P(Et/4MP-1)-O-PMMA) を得た。

15 下記式により算出したポリメタクリル酸メチル部 (PMMA) の重量平均分子量 (M_w^2) は 11,000 であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : P(Et/4MP-1) 部の M_w

20 M_w^2 : PMMA 部の M_w

W^1 : MMA 重合に使用した P(Et/4MP-1)-B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 4

実施例 1 で得られたジブロック共重合体 (P (Et/NBR) - O - P S t) を 200℃ でプレス成形およびチューブ成形し、試験片を得た。この試験片を用いて各物性を下記のように測定した。結果を表 1 に示す。

5 J I S A 硬度 (A)

J I S K 7 2 1 5 に準拠した。

引張強度

J I S K 6 2 5 1 に準拠して、J I S 3 号ダンベルを用い、スパン間：20 mm、引張速度：500 mm/分で 23℃ にて測定した。

10 接着性試験

J I S K 6 2 5 6 に準拠して試験した。

T M A (針入温度：耐熱性)

1.8 mm φ の圧子を用い 2 kg/cm²、昇温速度 5℃/分の条件で針入温度を求めた。

15 表面硬度 (ショアー A 硬度)

A S T M D 6 7 6 に準拠して測定した。

耐傷つき性 (マルテンス硬度)

マルテンス硬度：ダイヤモンド針に 20 g の荷重をかけこれでプレス試験片に傷を付け、この傷の幅を読みとりこの値の逆数をマル
20 テンス硬度とした。

繰り返しインパルス

1 mm の単線導体に内部導電層を形成し、その周囲に試験を行う共重合体の絶縁層 (厚さ 1.5 mm) を形成した。このケーブルの雷インパルス試験 100 kV を 5 分間隔で印加) を行った。

破壊電圧

A S T M D - 1 4 9 に準拠して 1 m m のプレスシートを用い、 2 5 ° C で測定した。

比較例 1

- 5 エチレン・ブテン共重合体（エチレン含量： 8 8 モル％、密度： 8 8 5 k g / m ³、M w : 1 5 5 , 0 0 0、M w / M n : 1 . 8 7）を用いこと以外は実施例 4 と同様に各物性を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

10		実施例 4	比較例 1
	試 料	P (Et/NBR)-O-PSt ジブロック共重合体	エチレン・ブテン 共重合体
	T M A (°C)	110	80
	ショアー硬度	73	88
	マルテンス硬度 (1/mm)	19	9
15	繰り返しインパルス (破壊回数比)	9	3
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	62	58

耐熱性、柔軟性、耐傷つき性、繰り返しインパルス、絶縁破壊電圧で実施例 4 が優れている。

20 実施例 5

実施例 2 で得られたジブロック共重合体（E P T - O - P (St/VP y)）を 3 0 重量部、スチレン・ブタジエンランダム共重合体（商品名：Nipol 1502、日本ゼオン（株）製）を 7 0 重量部、酸化亜鉛 2 種を 3 重量部、ステアリン酸を 1 重量部、H A F カーボンブラック

(商品名：シースト#3、東海カーボン(株)製)を50重量部、
N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド(商品名：
サンセラーCM、三新化学(株)製)を1.5重量部、硫黄を1.7
5重量部の割合で6インチロールオープンロール(F/B=50℃
5/50℃)で混練して未加硫のゴムシートを得た。そのシートを1
60℃で20分プレス加硫を行った。

この組成物の硬度(JIS A)は72であり、破断点強度は23.
1MPaであり、破断点伸びは390%であった。

またナイロン12(商品名：ダイアミドL2101、ダイセル
10(株)製)の厚さ0.5mm、幅25mmのシート表面に接着剤(商
品名：ケムロック607、ロード社製)を塗布し、常温で乾燥し、
先の未加硫ゴムシートと160℃で20分プレス加硫接着を行った。
この接着体の接着性を評価したところ、ゴムの基材破壊であった。

実施例 6

15 実施例3で得られたジブロック共重合体(P(Et/4MP-1)-O-P
MMA)を用いて厚みがそれぞれ3mmおよび1mmのプレス成形
体を調製し、3mm厚みのものを用いてマルテンス硬度を、1mm
のものを用いて引張り試験を行った。

マルテンス硬度は13.5/mmであり、引張り試験により求めた
20 ヤング率は170MPaであり、破断点伸びは950%であった。

塗装性を評価するため厚さ2mmのプレス成形シートを用い、該
平板の表面を家庭用洗剤(花王(株)製、商品名：ママレモン)で
洗浄し水洗、乾燥(80℃、10分)後、プライマー(日本ビーケ
ミカル社製、商品名：RB150)を約10μmの厚みで塗布、乾

燥（80℃、10分）し、その後、2液ウレタン塗料メタリック（日本ビーケミカル社製、商品名：R212）、その上に2液ウレタン塗料クリヤー（日本ビーケミカル社製、商品名：R213）をそれぞれ20、50 μ m程度塗布し乾燥（80℃、45分）した。

- 5 塗装された試料に片刃カミソリを用い、塗装済み試験片の表面に直交する縦横11本ずつの平行線を2mm間隔で引いて碁盤目を100個作った。その上にセロハン粘着テープ（JIS Z1522）を充分圧着し、上方に一気に引き剥がし、碁盤目で囲まれた部分の状態を観察した結果、剥離した箇所はなかった。

10 実施例7

[オレフィン重合]

- 十分に窒素置換した内容積1リットルのガラス製反応器に精製トルエン500mlを装入し、エチレンを毎時70リットル、プロピレンを毎時215リットルの割合で流通させ、毎分600回転で攪拌しながら40℃で10分間保持した。次いで、メチルアルミノキサンをAl原子換算で2.5mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドをZr原子換算で0.08mmol装入した。40℃、常圧で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加して重合を停止した。重合終了後、希塩酸のメタノール溶液500ミリリットル中に反応液を投入して攪拌し、エバポレーターで溶媒を除去した。メタノールで洗浄を2回行った後、得られたポリマーを130℃で一晩減圧下に乾燥した。得られたエチレン・プロピレン共重合体（EPR）は24.5gであり、触媒活性は310g/mmol-Zr・hであった。IR分析から求めたエチレン含量は68%
- 15
- 20

であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。M_wは1,500であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 mlの脱気乾燥 THFで懸濁させた前記の末端に不飽和結合を有するEPR 2 gを、
5 磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) のTHF溶液 (0.5 M) 24 mlを加えた。
このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素
10 を有するエチレン・プロピレン共重合体 (EPR-B) を得た。

[MMA重合]

密閉したフラスコに前記EPR-B 0.23 gを入れ、乾燥メタクリル酸メチル (MMA) 11.5 g、THF 80 mlを加えて懸濁させたあと、1.6 mlの乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で8時間攪拌した後、100 mlのメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンで抽出分取し、不溶成分としてエチレン・プロピレン共重合体-*o*-ポリメタクリル酸メチルジブ
15 ロック共重合体 (EPR-*o*-PMMA) を得た。

20 下記式により算出したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 部の重量平均分子量 (M_w²) は20,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w¹: EPR部のM_w

M_w^2 : P M M A 部の M_w

W^1 : M M A 重合に使用した E P R - B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

5 実施例 8

[触媒溶液の調製]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、ビス（ペンタメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウムをジルコニウム原子が 0.23 mmol となるように秤量し、これにトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランのトルエン溶液をホウ素原子が 0.92 mmol となるように加えた。これに適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、ジルコニウム濃度が 0.0046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に精製トルエン 225 ml を装入し、エチレンを毎時 200 リットルの割合で流通させ、毎分 600 回転で攪拌しながら 45℃ で 10 分間保持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 7.5 mmol を装入した。さらに、9-BBN を 6.5 mmol 、次いで上記の予備活性化処理を施した触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0.075 mmol 装入した。50℃、常圧で 5 分間重合を行った後、少量の無水メタノールを添加して重合を停止した。重合終了後、エバポレーターで溶媒を除去した後に THF で洗浄した。得られたポリマーを 50℃で一晩減圧下で乾燥した。得られたポリエ

チレン (P E) は 0.61 g であり、触媒活性は $98 \text{ g} / \text{mmol} - \text{Zr} \cdot \text{h}$ であった。

[分子量とポリマー末端の確認]

得られた P E のうち 0.5 g を 25 ml の無水 T H F 中に加えた。

- 5 これに室温、窒素雰囲気下で 15 ml の水に溶解させた 3 g の N a O H と 3.75 ml のメタノールとを加えた。次いで 12 ml の 30 % H_2O_2 を 0 °C で滴下した。これを 40 °C で 6 時間反応させた後、メタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを 50 ml のメタノールで 2 時間還流させた後、50 °C で 8 時間減圧下で乾燥した。G P C 分析から求めた M w は 1,800 であった。また、I R 分析から、ポリマー末端が水酸基で修飾され、不飽和結合が無いことを確認したので、前記の「オレフィン重合」で得られたポリマー末端はホウ素で修飾されていると判断できた。

15 [エチレンオキシド重合]

- 前記の末端ホウ素含有ポリマー (P E - B) 18 g と E P 0 7 9 1 6 0 0 の 3 2 頁に記載された方法と同様にして合成したテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシド $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}+\text{OH}^-\}$ 62 mg と
- 20 を、温度測定管、圧力計、攪拌装置及びエチレンオキシド導入管を装備した実容積 1500 ml のオートクレーブに仕込んだ。その後反応容器内を乾燥窒素で置換し、内容物を 125 °C まで昇温して、反応時圧力が 0.5 M P a (絶対圧) 前後を保つようにエチレンオキシド 9.1 g を間欠的に供給しながら同温度で 12 時間反応させた。

その後、残留する未反応のエチレンオキシドを減圧下で留去して、
ポリエチレンーオーポリエチレングリコールジブロック重合体（P
EーOーPEG）を23gを得た。

下記式により算出したポリエチレングリコール（PEG）部の重
5 量平均分子量（ Mw_2 ）は500であった。

$$Mw_2 = Mw_1 \cdot (W_2 - W_1) / W_1$$

上記式において

Mw_1 ：PE部のMw

Mw_2 ：PEG部のMw

10 W_1 ：EO重合に使用したPEーBの重量

W_2 ：ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 9

市販のポリメタクリル酸メチル樹脂（商品名：アクリペットMD、
15 三菱レイヨン（株）製）94.1重量部とエチレン・プロピレン共重
合体（エチレン含有量：80モル%、190℃で測定したメルトフ
ローインデックス：7.5g/10分）4.9重量部、および実施例7
で得られたジブロック共重合体（EPRーOーPMMA）1重量部
に、イルガノックスTM1076（商品名：チバスペシャリティケミカル
20 ズ製）0.1重量部およびステアリン酸カルシウム 0.05重量部を
加え、20mmφ二軸押出機にてシリンダ温度190℃、窒素雰囲気
の条件下で、樹脂を熔融混合し、ペレットを製造し、各種物性を
評価した。また、得られたペレットを、シリンダ温度190℃、金
型温度30℃、射出圧1000kg/cm²の条件で射出成形を行い、

各種物性評価用試験片を成形し、得られた試験片について各物性を下記のように測定した。結果を表 2 に示す。

曲げ弾性率 (F M)

射出成形により得られた長さ 5 インチ、幅 1 / 2 インチ、厚み 1 / 8 インチの試験片を用い、A S T M D 6 3 8 に準拠して 2 3 °C で測定した。

アイゾット衝撃強度 (I Z)

射出成形により得られた厚さ 1 / 4 インチの試験片 (後ノッチ) を用いて、A S T M D 2 5 8 に準拠して 2 3 °C で測定した

10 透明性 (H A Z E)

射出成形により得られた厚さ 1 m m のカラープレートを用いて、J I S K 6 7 1 4 に準拠してヘイズを測定した。

比較例 2

実施例 9 において、ポリメタクリル酸メチル樹脂の配合量を 9 5 重量部と、エチレン・プロピレン共重合体の配合量を 5 . 0 重量部とし、およびジブロック共重合体 (E P R - O - P M M A) を配合しなかったこと以外は実施例 9 と同様にしてペレットを製造し、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

	実施例 9	比較例 2
F M (M P a)	2280	2300
I Z (J / m)	48	30
H A Z E (%)	10	79

実施例 10

直鎖状低密度ポリエチレン（190℃で測定したメルトフローインデックス：4 g/10分、密度0.920 g/cm³、1-ヘキセン共重合体）97.5重量部に実施例8で得られたジブロック共重合体（PE-O-PEG）を2.5重量部加え、十分に乾燥させた後、さらにイルガノックスTM1076 0.1重量部、イルガフォスTM168（商品名：チバスペシャリティケミカルズ製）0.1重量部とステアリン酸カルシウム 0.1重量部を加え、20 mmφ二軸押出機にてシリンダ温度180℃、窒素雰囲気下で、樹脂を熔融混合し、ペレットを製造した。

得られたペレットについて、20 mmφ単軸押出機にて、25 mmφのダイ・リップ幅0.7 mm、一重スリットエアリングを用い、エア流量90リットル/分、押出量9 g/分、ブロー比1.8、引取速度2.4 m/分、加工温度200℃条件下で、厚み30 μmのフィルムをインフレーション成形で得、下記のように防曇性、透明性の評価を実施した。評価結果を表3に示す。

防曇性および防曇持続性、透明性

フィルムを70℃の温水が50 ml入った200 mlビーカーの上面に張り、5℃の冷蔵庫に1時間入れ、下記基準で防曇性を評価した。またフィルムを50℃の循環した温水に100時間浸漬した後一度乾燥させ、さらに70℃の温水が50 ml入った200 mlビーカーの上面に張り、5℃の冷蔵庫に1時間入れ、下記基準で防曇持続性を評価した。

○：フィルムが曇っておらず、ビーカーの中がはっきり見える

×：フィルムが曇っており、ピーカーの中がはっきり見えない

さらに、防曇持続性試験前後、フィルムを乾燥した条件下において、透明性（ヘイズ）の評価を、日本電色工業社製ヘイズ測定装置により実施した。

5 比較例 3

直鎖状低密度ポリエチレン 97.5 重量部に市販の防曇剤（ステアリン酸グリセリンエステル モノ・ジ・トリ混合体） 2.5 重量部を加え、さらにイルガノックスTM1076 0.1 重量部、イルガフォスTM168 0.1 重量部とステアリン酸カルシウム 0.1 重量部を加えた
10 他は、実施例 10 と同様に、ペレット化、フィルムを成形し、評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

表 3

	実施例 10	比較例 3
防曇性	○	○
防曇持続性	○	×
初期透明性	6	7
試験後透明性	15	31

15

実施例 11

[触媒溶液の調製]

20 メチルアルミノキサンとジフェニルシリレンビス（2,7-ジメチル-4-イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリドをトルエン中、ジルコニウム濃度が 0.00011 mmol / リットルかつアルミニウムとジルコニウムのモル比が 350 となる割合で混合し（必要に応じて適当量のトルエンを添加）、15 分間攪拌して予備活性化処

理し触媒溶液を調製した。

[プロピレン重合]

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に精製トルエン 400 ml を装入し、プロピレンを毎時 100 リットルの割合で流通させ、毎分 600 回転で攪拌しながら 45℃ で 10 分間保持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 19.4 mg を装入した。さらに、上記の予備活性化処理を施した触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0.36 mg 装入し、50℃ に昇温した。50℃、常圧で 20 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加して重合を停止した。重合終了後、希塩酸のメタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。さらにメタノールで洗浄を 2 回行った後、得られたポリマーを 80℃ で一晩減圧下に乾燥した。

得られたポリプロピレン (PP) は 21.8 g であり、触媒活性は 16.4 kg / mmol-Zr · h であった。DSC で測定した融点 (Tm) は 149.1℃ であり、GPC で測定した Mw は 106,000 であった。IR 分析の結果、ポリマー末端に不飽和結合が存在することを確認した。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端不飽和ポリプロピレン 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) の THF 溶液 (0.5 M) 3.0 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃ で 5 時間攪拌した後に濾過し、

脱気乾燥イソプロピルアルコール（IPA）で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン（PP-B）を得た。

〔スチレン／無水マレイン酸共重合〕

密閉したフラスコに前記のPP-B 20 gを入れ、乾燥スチレン
 5 （St）10 g、無水マレイン酸（MAH）10 g、THF 80 ml
 を加えて懸濁させたあと、1.9 mlの乾燥酸素を吹き込んで反応
 を開始した。続いて45℃で25分間攪拌した後、100 mlのメ
 タノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックス
 10 レー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘプタ
 ンで抽出分取し、不溶成分としてポリプロピレン-オースチレン・
 無水マレイン酸共重合体ジブロック共重合体（PP-O-P（St/MA
 H））を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したスチレン・無水
 マレイン酸共重合体部（P（St/MAH））部の重量平均分子量（ M_w^2 ）
 15 は400であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : PP部の M_w

M_w^2 : P（St/MAH）部の M_w

20 W^1 : St／MAH共重合に使用したPP-Bの重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 1 2

〔固体触媒成分の調製〕

250℃で10時間乾燥したシリカ3.0gを50mlのトルエンで懸濁状にした後、0℃まで冷却した。その後、メチルアルミノキサン
のトルエン溶液 ($Al = 1.29 \text{ mmol/ml}$) 17.8mlを30分で滴下した。この際、系内の温度を0℃に保った。引き続
5 き、0℃で30分間反応させ、次いで30分かけて95℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーション法により除去した。

このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、トルエン50mlで再懸濁化した。この系内へビス(1-n-ブチル-3-
10 メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 ($Zr = 0.0103 \text{ mmol/ml}$) 11.1mlを20℃で30分かけて滴下した。次いで80℃まで昇温し、その温度で2時間反応させた。その後、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、1g当たり2.3mgのジルコニウムを含有する固体
15 触媒を得た。

[予備重合触媒の調製]

上記で得られた固体触媒4gをヘキサン400mlで再懸濁した。この系内にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液 (1 mmol/ml) 5.0mlおよび1-ヘキセン0.36gを加え、35℃で2
20 時間エチレンの予備重合を行った。上澄み液を除去後ヘキサンで3回洗浄し、固体触媒1g当たり2.2mgのジルコニウムを含有し、3gのポリエチレンが予備重合された予備重合触媒を得た。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレ

ープに、精製ヘキサン1リットルと精製 1-ヘキセン 40 ml を装入し、系内をエチレンで置換した。

次いで系内を 60℃とし、トリイソブチルアルミニウム 1.5 mmol および上記のように調製した予備重合触媒を、ジルコニウム原子換算で 0.24 mg 添加した。

その後エチレンを導入し、全圧 0.9 MPa として重合を開始した。その後はエチレンのみを供給し、全圧 0.9 MPa、80℃で 1.5 時間重合を行った。

重合終了後ポリマーをろ過、80℃で一晩乾燥し、200 g のポリマーを得た。ジルコニウム原子当たりの活性は 77 kg/mmole 1-Zr であった。得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体 (P(Et/Hex)) の密度は 0.925 g/cm³ であり、IR 分析の結果、1-ヘキセン含量は 2.5 モル%であり、エチレン・1-ヘキセン共重合体の末端には不飽和結合が存在していた。GPC により測定した Mw は 144,000 であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー (Mw = 144,000) 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 2.2 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・1-ヘキセン共重合体 (P(Et/Hex)-B) を得た。

[アクリル酸-2-ヒドロキシエチル重合]

密閉したフラスコに前記の P (Et/Hex) - B 20 g を入れ、乾燥ア
 クリル酸-2-ヒドロキシエチル (H E A) 12.4 g、T H F 80 m
 l を加えて懸濁させたあと、1.9 m l の乾燥酸素を吹き込んで反応
 を開始した。続いて室温で15分間攪拌した後、100 m l のメタ
 5 ノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレ
 ー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘプタン
 で抽出分取し、不溶成分としてエチレン・1-ヘキセン共重合体-O
 -ポリアクリル酸-2-ヒドロキシエチルジブロック共重合体 (P (Et/
 Hex) - O - P H E A) を得た。

10 下記式により算出したポリアクリル酸-2-ヒドロキシエチル (P H
 E A) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は400であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : P (Et/Hex) 部の M_w

15 M_w^2 : P H E A 部の M_w

W^1 : H E A 重合に使用した P (Et/Hex) - B の重量

W^2 : ジブロック体共重合の収量

[物性の評価]

上記実施例 11 および 12 で得られたオレフィン系ブロック共重
 20 合体から下記のようにしてフィルムを作製し、アルミシートに対す
 る接着強度、初期防曇性を評価した。

その結果、実施例 11 で得られたジブロック共重合体 (P P - O
 - P (St/MAH)) のアルミシートに対する接着強度は、2.5 k g / 1
 5 m m であり、実施例 12 で得られたジブロック共重合体 (P (Et/H

ex) - O - P H E A) の初期防曇性の評価は○であった。

アルミシートに対する接着強度

フィルムの作製：プレス板上に 0.1 mm のアルミ製シートおよび中央を 15 cm × 15 cm 角に切り取った厚さ 100 μm のアルミ製シートをこの順に敷き、この中央（切り取られた部分）に 3.3 g の試料（ジブロック共重合体）を置いた。次いでポリエチレンテレフタレート製シート、アルミ製シート、プレス板をこの順にさらに重ねた。

上記プレス板で挟まれた試料を 200 °C のホットプレスの中に入れ、約 7 分間の予熱を行った後、試料内の気泡を取り除くため、加圧（50 kg / cm²-G）および脱圧操作を数回繰り返した。次いで、100 kg / cm²-G に昇圧し、2 分間加圧加熱した。脱圧後、プレス板のプレス機から取り出し、0 °C に圧着部が保たれた別のプレス機に移し、100 kg / cm²-G で 4 分間加圧冷却を行った後、脱圧し、試料を取り出した。得られたアルミ製シートとジブロック共重合体製シートとの積層体を接着性強度の測定用として使用した。

接着強度の測定：上記のようにして得られた積層体を 15 cm × 2 cm の短冊状に切り、その上に 15 cm × 2 cm のアルミ製シート（厚さ 50 μm）を乗せた。これを上部ヒータ温度 200 °C、下部シート温度 70 °C に設定したヒートシールテスターを用いて張り合わせた。得られた積層体を 15 mm 幅の短冊状に切り、上部のアルミ製シート（厚さ 50 μm）とジブロック共重合体フィルムとの接着界面を 180 ° 方向に剥離し、剥離強度を測定した。

初期防曇性の評価

フィルムの作製：プレス板上にポリエチレンテレフタレート製シートおよび中央を $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ 角に切り取った厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ製シートをこの順に敷き、この中央（切り取られた部分）に 3.3 g の試料（ジブロック共重合体）を置いた。次いでポリエチレンテレフタレート製シート、アルミ製シート、プレス板をこの順にさらに重ねた。

上記プレス板で挟まれた試料を $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ のホットプレスの中に入れ、約7分間の予熱を行った後、試料内の気泡を取り除くため、加圧（ $50\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ ）および脱圧操作を数回繰り返した。次いで、 $100\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に昇圧し、2分間加圧加熱した。脱圧後、プレス板のプレス機から取り出し、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ に圧着部が保たれた別のプレス機に移し、 $100\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ で4分間加圧冷却を行った後、脱圧し、試料を取り出した。得られたジブロック共重合体製フィルムを初期防曇性の評価用として使用した

初期防曇性の評価： 100 cc のビーカーに 70 cc の水を入れ、その上面を試料フィルムで覆い、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ の恒温水槽にビーカーをつけて $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ の恒温室に放置した。試料フィルムの内面の曇の程度を24時間後に観察し、下記の基準で評価した。

評価基準；○…流滴状態で、水滴が認められない。

△…部分的に大粒の水滴がフィルムに付着している。

×…細かい水滴がフィルムのほぼ全面に付着している。

実施例 13

[触媒の予備活性化]

窒素置換を十分行ったガラス容器に（N-t-ブチルアミド）（テトラ

メチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタンジクロライドをチタン原子が 0.023 mmol となるように秤量し、これにトリフェニルメチルテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液をホウ素原子が 0.69 mmol となるように加えた。

- 5 これに適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、チタン濃度が 0.00046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

- 十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブに、精製ヘプタン 750 ml と精製 1-オクテン 50 ml を装入
10 し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60℃ とし、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol および上記のように調製した予備活性化触媒を、チタン原子換算で 0.00075 mmol 添加した。その後エチレンを導入し、全圧 0.9 MPa とし、重合を開始した。その後はエチレンのみを供給した。重合中に温度の急激な上昇が見られたので、エチレン供給を止めて温度が 70℃ まで下がるのを待つという操作を 2 回行った。重合は、全圧を 0.5 ~ 0.9 MPa の範囲、温度を 70 ~ 85℃ の範囲で 6 分間重合を行った。
15

所定時間経過したところでイソプロパノール (IPA) を添加して反応を停止した。

- 20 脱圧後ポリマー溶液を取り出し、4 リットルのメタノール中に移し、十分攪拌した。固体部をろ過により採取し、メタノールで洗浄した後、窒素流通下、120℃、500 mmHg で 12 時間乾燥した。

以上のようにして得られたポリマーは 47.5 g であり、活性は 630 kg/mol-Zr·h であった。このポリマーの IR 分析

の結果、オクテン含量は18.6モル%であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。またこのポリマー（エチレン・オクテンランダム共重合体（EOR））の極限粘度は1.49 dl/gであり、Mwは115,700であった。

5 [ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 mlの脱気乾燥THFで懸濁させた末端に不飽和結合を有するEOR 20 gを、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン（9-BBN）のTHF溶液（0.5 M）2.8 mlを加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・オクテンランダム共重合体（EOR-B）を得た。

10 [アクリル酸-2-ヒドロキシエチル重合]

密閉したフラスコに上記EOR-B 18 gを入れ、乾燥アクリル酸-2-ヒドロキシエチル（HEA）16.8 g、THF 80 mlを加えて懸濁させたあと、1.9 mlの乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で17分間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥して末端がホウ素化されたEOR-O-ポリアクリル酸-2-ヒドロキシエチルジブロック共重合体（EOR-O-PHEA-B）を得た。

20 [末端官能基化]

上記ジブロック共重合体（EOR-O-PHEA-B）15 gに室温で50 mlのヘプタンを加え、70℃で5 mlのピリジンを加えた。次いで40℃で30 gの四臭化炭素を加えた後、25℃で0.

2 M の臭素のベンゼン溶液 18 ml を加えて、発熱しなくなるまで
 攪拌した。反応後は該混合物をメタノール 1 リットル中に投入し、
 濾過およびメタノール洗浄を行ってポリマーを採取した。得られた
 ポリマーに 50 ml のジメチルホルムアミド (DMF) と 0.75 ミ
 5 リモルのアジ化ナトリウムを加え、80℃で4時間反応させた。反
 応後は該混合物を放冷してメタノール 1 リットル中に投入し、濾過
 およびメタノール洗浄を行ってポリマーを採取した。得られたポリ
 マーに 50 ml の THF と 0.75 ミリモルのトリフェニルフォスフ
 インを加え、室温で6時間反応させた。反応後、10 ml の酢酸、
 10 10 ml の水、触媒量のトリフルオロ酢酸を加えて24時間還流し
 た後、水で洗浄し、真空乾燥した。

得られた共重合体の末端がアミノ基に変換されていることは、I
 R で確認した。また、下記式により算出した PHEA 部の重量平均
 分子量 (M_w^2) は 480 であった。

$$15 \quad M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : EOR 部の M_w

M_w^2 : PHEA 部の M_w

W^1 : HEA 重合に使用した EOR-B の重量

20 W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

[末端がアミノ化された EOR-O-PHEA の接着性]

上記末端がアミノ化された EOR-O-PHEA (変性ジブロッ
 ク共重合体) から下記のようにしてフィルムを作製し、ポリエチレ

ンテレフタレート（P E T）に対する接着強度を下記のようにして測定した。

〔フィルムの作製〕

プレス板上に厚さ 0.1 mm アルミ製シート、テフロン製シートおよび中央を 15 cm × 15 cm 角に切り取った厚さ 100 μm のアルミ製シートをこの順に敷き、この中央（切り取られた部分）に 3.3 g の試料を置いた。次いで、テフロン製シート、アルミ製シート、プレス板をこの順にさらに重ねた。

上記プレス板で挟まれた試料を 150℃ のホットプレスの中に入れ、約 7 分間の予熱を行った後、試料内の気泡を取り除くため、加圧（50 kg / cm²-G）脱圧操作を数回繰り返した。次いで、100 kg / cm²-G に昇圧し、2 分間加圧加熱した。脱圧後、プレス板のプレス機から取り出し、0℃ に圧着部が保たれた別のプレス機に移し、100 kg / cm²-G で 4 分間加圧冷却を行った後、脱圧し、試料を取り出した。得られたフィルム（変性ジブロッック共重合体フィルム）の均一な約 120 ~ 130 μm の厚さとなった部分を P E T に対する接着強度の測定用として使用した。

〔P E T に対する接着強度の測定〕

変性ジブロッック共重合体フィルムを 15 cm 角の P E T フィルム（厚さ 200 μm）2 枚で挟み、前記「フィルムの作製」と同様のプレス条件で、P E T フィルムと変性ジブロッック共重合体フィルムとを貼り合わせた。得られた積層体を 15 mm 幅の短冊に切り、P E T フィルムと変性ジブロッック共重合体フィルムとの接着界面を 180° 方向に剥離し、23℃ における剥離強度を測定した。剥離強

度は 800 g/cm^2 であり接着性に優れていた。

実施例 14

[固体触媒の調製]

250℃で10時間乾燥したシリカ3.0gを50mlのトルエン
5 で懸濁状にした後、0℃まで冷却した。その後、メチルアルミノキ
サンのトルエン溶液 ($\text{Al} = 1.29 \text{ mmol/ml}$) 17.8ml
を30分で滴下した。この際、系内の温度を0℃に保った。引き続
き、0℃で30分間反応させ、次いで30分かけて95℃まで昇温
し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄
10 み液をデカンテーション法により除去した。

このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、
トルエン50mlで再懸濁化した。この系内へビス(1-n-ブチル-3-
メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン
溶液 ($\text{Zr} = 0.0103 \text{ mmol/ml}$) 11.1mlを20℃で
15 30分かけて滴下した。次いで80℃まで昇温し、その温度で2時
間反応させた。その後、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄す
ることにより、1g当たり2.3mgのジルコニウムを含有する固体
触媒を得た。

[予備重合触媒の調製]

20 上記で得られた固体触媒4gをヘキサン400mlで再懸濁した。
この系内にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液 (1 mmol
 $/\text{ml}$) 5.0mlおよび1-ヘキセン0.36gを加え、35℃で2
時間エチレンの予備重合を行った。上澄み液を除去後ヘキサンで3
回洗浄し、固体触媒1g当たり2.2mgのジルコニウムを含有し、

3 g のポリエチレンが予備重合された予備重合触媒を得た。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブに、精製ヘキサン 1 リットルと精製 1-ヘキセン 40 ml を装入
5 し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60℃とし、トリイソブチルアルミニウム 1.5 mmol および上記のように調製した予備重合触媒を、ジルコニウム原子換算で 0.24 mg 添加した。その後エチレンを導入し、全圧 0.9 MPa として重合を開始した。その後はエチレンのみを供給し、全圧 0.9 MPa、80℃で 1.5 時間
10 重合を行った

重合終了後ポリマー溶液をろ過し、得られた固体部を 80℃で一晩乾燥し、200 g のポリマーを得た。ジルコニウム原子当たりの活性は 77 kg / mmol - Zr であった。得られたポリマーを IR 分析した結果、1-ヘキセン含量は 2.5 モル%であり、ポリマー末端
15 には不飽和結合が存在していた。またポリマー（エチレン・1-ヘキセン共重合体、P(Et/Hex)）の密度は 0.925 g / cm³ であり、GPC により測定した Mw は 144,000 であり、Mw / Mn は 2.2 であった。

[エチレン・1-ヘキセン共重合体の末端の変換]

20 アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた上記末端に不飽和結合を有するエチレン・1-ヘキセン共重合体 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液（0.5 M）2.2 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気

乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥した。

得られた共重合体のうち10gを25mlの脱気乾燥THF中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で1mlの水に溶解させた0.2gのNaOHと0.3mlのメタノールとを加えた。次いで0.8mlの30% H_2O_2 を0℃で滴下した。これを40℃で6時間反応させた後、メタノール2リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られた共重合体を100mlのメタノールで2時間還流させた後、50℃で8時間減圧下に乾燥した。IR分析から、共重合体の末端は、水酸基で修飾され不飽和結合が存在しないことを確認した。

前記のようにして得られた末端に水酸基を有するエチレン・1-ヘキセン共重合体(P(Et/Hex)-OH)8gに150mlのトルエンと0.25ミリモルの過マンガン酸カリウムを加え、40℃で2時間反応させた後、メタノール2リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られた共重合体をメタノールで洗浄した後、50℃で8時間減圧下で乾燥した。共重合体の末端の水酸基がカルボキシル基に変換されていることはIRで確認した。

[極性セグメントとのカップリング反応]

前記のようにして得られた末端にカルボキシル基を有するエチレン・1-ヘキセン共重合体15gにN-メチルピロリドン100mlとアルドリッチ社製ポリエチレングリコール(PEG、 $M_v = 100,000$)50g、および、触媒量のチタン酸テトラ-n-ブチルエステルとブチルヒドロキシスズオキシドとを加え、200℃で48時間反応させた。反応後、放冷してメタノール2リットル中に反応液を

投入し、得られたポリマーを100mlのメタノールで2時間還流させた後、50℃で8時間減圧下に乾燥した。

得られたポリマーがエステル結合を介してエチレン・1-ヘキセン共重合体セグメントとPEGセグメントとが結合した構造であることはNMRで確認した。

[エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体／ポリエチレングリコールジブロック共重合体の高次構造]

上記のようにして得られたジブロック共重合体を用いて実施例13に示したのと同様の方法により150℃で8cm×8cm（厚み1mm）のプレスシートを作成した。このプレスシートの表面を、ルテニウム酸で染色した後、走査型顕微鏡で観察したところ平均コード長が0.1μmの擬モザイク構造が観察された。

実施例 15

[触媒溶液の調製]

メチルアルミノキサンのジフェニルシリレンビス（2,7-ジメチル-4-イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリドをトルエン中、ジルコニウム濃度が0.00011mmol／リットルかつアルミニウムとジルコニウムのモル比が350となる割合で混合し（必要に応じて適当量のトルエンを添加）、15分間攪拌して予備活性化処理を行って触媒溶液を調製した。

[重合]

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製反応器に精製トルエン400mlを装入し、プロピレンを毎時100リットルの割合で流通させ、毎分600回転で攪拌しながら45℃で10分間保

持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子
換算で 19.4 mg を装入した。さらに、上記触媒溶液をジルコニ
ウム原子換算で 0.36 mg 装入し、50℃に昇温した。50℃、常圧
で 20 分間重合を行った後、少量の IPA を添加して重合を停止し
5 た。重合終了後、希塩酸のメタノール溶液 2 リットル中に反応液を
投入してポリマーを析出させた。析出させたポリマーをメタノール
で 2 回洗浄した後、得られたポリマーを 80℃で一晩減圧下で乾燥
した。得られたポリプロピレンは 21.8 g であり、触媒活性は 16.
4 kg / mmol - Zr · h であった。DSC で測定した融点 (T
10 m) は 149.1℃であり、GPC で測定した Mw は 106,000
であった。IR 分析の結果、末端に不飽和結合が存在することを確認
した。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中で、上記末端に不飽和結合
15 を有するポリプロピレン 20 g を 100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁
させた懸濁液を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-B
BN の THF 溶液 (0.5 M) 3.0 ml を加えた。このスラリーを、
ドライボックス中、55℃で 5 時間攪拌した後に濾過し、得られた
固形分を脱気乾燥し、IPA で洗浄し、減圧乾燥することで、末端
20 にホウ素を有するポリプロピレン (PP-B) を得た。

[メタクリル酸メチル重合]

密閉したフラスコに上記 PP-B 16 g を入れ、乾燥メタクリル
酸メチル (MMA) 11.5 g、THF 80 ml を加えて懸濁させた
あと、1.6 ml の乾燥酸素を吹き込むことにより反応を開始した。

続いて室温で4時間攪拌した後、窒素雰囲気下に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥した。得られたポリマーのうち7.5gを25mlの脱気乾燥THF中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で1mlの水に溶解させた0.2gのNaOHと0.3mlのメタノールとを加えた。次いで0.8mlの30% H_2O_2 を0℃で滴下した。これを40℃で6時間反応させた後、メタノール2リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを100mlのメタノールで2時間還流させた後、24時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分を50℃で8時間減圧下に乾燥してPP-O-ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体（PP-O-PMMA）を得た。IR分析から、ポリマー末端に水酸基を有することを確認した。

また、下記式により算出したPMMA部の重量平均分子量（ M_w^2 ）は10,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : PP部の M_w

M_w^2 : PMMA部の M_w

W^1 : MMA重合に使用したPP-Bの重量

20 W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

[ナイロン-6の合成]

窒素気流下にε-カプロラクタム50gと2.0gの50%ε-アミノカプロン酸水溶液との混合液を280℃で40分間加熱した後、

室温まで冷却し、水洗した。得られたポリマー（ナイロン-6）の Mw は 2,000 であった。

〔カップリング反応〕

上記末端に水酸基を有する PP-O-PMMA 30 g に N-メチルピロリドン 150 ml と上記ナイロン-6 0.5 g、および、触媒量のチタン酸テトラ-n-ブチルエステルとブチルヒドロキシスズオキシドとを加え、200℃で72時間反応させた。反応後、メタノール 2 リットル中に反応液を投入し、得られたポリマーを 100 ml のメタノールで2時間還流させた後、50℃で8時間減圧下に乾燥した。

得られたポリマーがエステル結合を介して PMMA セグメントとナイロン-6 セグメントとが結合した構造を有していることは NMR で確認した。

〔ポリプロピレン／ポリメチルメタクリレート／ナイロン-6 ブロック共重合体の物性および塗装性〕

実施例 13 と同様の方法で、240℃で厚み 1 mm のプレスシートを作製した。

上記プレスシートを用い曲げ弾性率 (FM) を、ASTM D 790 に準拠して 23℃、クロスヘッドスピード 10 mm/分 で測定した。ブロック共重合体の FM は 2,500 MPa であった。

塗装性の評価は、上記プレスシートに下記の塗料を下記のように塗布した試料をそれぞれ作製した後、基盤目試験を行うことによって行った。なお下記塗料塗布前にプレスシート表面をイソプロパノールを含浸させた布にて拭いた。

(a) 2液ウレタン樹脂系塗料（商品名：R-271、日本ビーケミカル（株）製）を乾燥膜厚が $60\mu\text{m}$ になるようにエアガンにて塗装した。焼付けを 100°C 、30分行った。

(b) メラミン樹脂系塗料（商品名；フレキセン#105、日本ビーケミカル（株）製）を乾燥膜厚が $60\mu\text{m}$ になるようにエアガンにて塗装した。焼付けを 120°C 、30分行った。

碁盤目試験

碁盤目試験はJIS K 5400に記載されている碁盤目試験の方法に準じて、上記の塗装したプレスシートに碁盤目をつけた試験片を作製し、セロテープ（商品名：CT-18、ニチバン（株）製）を試験片に張り付けた後、これを速やかに 90° の方向に引っ張って剥離させ、塗膜が残っている碁盤目の数を数え密着性の指標とした。上記ブロック共重合体を用いた場合、いずれも剥離した碁盤目数は0であった

15 実施例 16

[触媒溶液の調製]

メチルアルミノキサンのジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドをトルエン中、ジルコニウム濃度が 0.00011mmol/l かつアルミニウムとジルコニウムのモル比が350となる割合で混合し（必要に応じて適当量のトルエンを添加）、15分間攪拌して予備活性化処理を行って触媒溶液を調製した。

[重合]

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレ

ープに、精製ヘプタン 750 ml を装入し、系内をプロピレンで置換した。次いで系内を 40℃ とし、トリイソブチルアルミニウム 0.263 mmol および上記のように調製した予備活性化触媒を、ジルコニウム原子換算で 0.00050 mmol 添加した。

- 5 プロピレンガスを、プロピレン 91.3 モル%、エチレン 1.2 モル%、ブテン 7.5 モル% からなる混合ガスに切り換えて加圧しながら昇温した。全圧 0.8 MPa、温度 70℃ となった時点を重合開始とし、この圧力、温度を保ちながら 30 分間重合を行った。30 分後、混合ガスの供給をストップして重合反応を終了した。脱圧、冷却後スラリーを取り出し、固体部をろ過により採取し、窒素流通下、
10 80℃、500 mmHg で 12 時間減圧乾燥した。

- 以上のようにして 43.7 g のポリマーを得た。GPC で測定した Mw は 30,000 であり、Mw/Mn は 2.2 であり、IR 分析の結果、エチレン含有量は 3 モル% であり、ブテン含有量は 3 モル%
15 であり、末端には不飽和結合が存在することがわかった。

[ポリマー末端の変換]

- アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた上記末端に不飽和結合を有するプロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体 8.7 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 4.6 ml
20 を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃ で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するプロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体 (PEBR-B) を得た。

得られた共重合体のうち 2.1 g を 25 ml の脱気乾燥 THF 中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で 1 ml の水に溶解させた 0.2 g の NaOH と 0.3 ml のメタノールとを加えた。次いで 0.8 ml の 30% H_2O_2 を 0℃ で滴下した。これを 40℃ で 6 時間反応させた後、メタノール 2 リットル中に反応液を投入して共重合体を析出させた。得られた共重合体を 100 ml のメタノールで 2 時間還流させた後、50℃ で 8 時間減圧下に乾燥した。得られた共重合体に 50 ml のトルエン、0.35 ミリモルのエタノールアミン、触媒量の硫酸を加え、100℃ で 12 時間反応させた。反応液にメタノール 1 リットルを加え、固体部を濾別し、メタノールで 2 回洗浄した後、50℃ で 8 時間乾燥した。

次いで、このポリマーに 10% 塩酸メタノール溶液 50 ml を加え、30℃ で 1 時間反応させ、固体部をガラスフィルターで濾取した。得られた共重合体をアセトン洗浄し、50℃ で 8 時間減圧下に乾燥した。得られた共重合体に無水テトラリン 75 ml を加えて 180℃ に加熱し、ホスゲンを毎時 5 g の速さで供給しながら同温度に 24 時間保った。反応後、共重合体を濾別してアセトンで洗浄した。共重合体の末端がイソシアネート基で修飾されていることは IR で確認した。

20 [カップリング反応]

前記のようにして得られる末端にイソシアネート基を有するプロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体 18 g に窒素雰囲気下でクロロベンゼン 40 ml、o-ジクロロベンゼン 160 ml、アルドリッチ社製ポリテトラメチレングリコール (PTMG; $M_n = 2$,

900) 1.75 gを加え、8時間還流した。次いで、室温まで冷却してメタノール2リットル中に投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを100 mlのメタノールで2時間還流させた後、50℃で8時間減圧下に乾燥した。

- 5 得られたポリマーが、ウレタン結合を介してプロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体セグメントとPTMGセグメントが結合した構造を有するABA型ブロック共重合体 (PEBR-PTMG-PEBR) であることはNMRにより確認した。

[ブロック共重合体 (PEBR-PTMG-PEBR) の物性]

- 10 実施例13と同様の方法で、200℃で厚み1 mmのプレスシートを作製した。

- 上記プレスシートを用い曲げ弾性率 (FM) を、ASTM D 790に準拠して23℃、クロスヘッドスピード10 mm/分で測定した。ブロック共重合体 (PEBR-PTMG-PEBR) のFMは1,200 MPaであった。さらに、上記プレスシートを用い日本電色工業 (株) 製のデジタル濁度計「NDH-20D」にてヘイズ値を測定した。ヘイズ値は25%であった。

実施例 17

[触媒溶液の調製]

- 20 メチルアルミノキサンとジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドをトルエン中、ジルコニウム濃度が0.0001 mmol/リットルかつアルミニウムとジルコニウムのモル比が350となる割合で混合し (必要に応じて適当量のトルエンを添加)、15分間攪拌して予備活性化処理を行って触媒溶液を調製した。

〔重合〕

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブに、精製ヘプタン 7 5 0 m l を装入し、系内をプロピレンで置換した。次いで系内を 4 0 °C とし、トリイソブチルアルミニウム 0 . 2 6 3 m m o l および上記触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0 . 0 0 0 5 0 m m o l 添加した。その後プロピレンで加圧しながら昇温した。全圧 0 . 7 M P a 、温度 7 5 °C となった時点を重合開始とし、この圧力、温度を保ちながら 4 0 分間重合を行った。3 0 分後、プロピレンの供給をストップして重合反応を終了した。脱圧、冷却後スラリーを取り出し、固体部をろ過により採取し、窒素流通下、8 0 °C 、5 0 0 m m H g で 1 2 時間減圧乾燥した。

以上のようにして得られたポリプロピレンは 3 7 . 0 g であり、GPC で測定した M_w は 3 2 , 0 0 0 とであった。また、IR 分析の結果、末端に不飽和結合が存在することを確認した。

15 〔ヒドロホウ素化〕

アルゴンを満たしたドライボックス中で、上記末端に不飽和結合を有するポリプロピレン 9 . 3 g を 1 0 0 m l の脱気乾燥 T H F で懸濁させた懸濁液を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-B B N の T H F 溶液 (0 . 5 M) 4 . 6 m l を加えた。このスラリーをドライボックス中、5 5 °C で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 I P A で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン (P P - B) を得た。

〔ブチルアクリレート重合〕

密閉したフラスコに上記 P P - B 2 2 g を入れ、乾燥ブチルアク

リレート (B A) 66.2 g、THF 80 ml を加えてリスラリーしたあと、7.0 ml の乾燥酸素を吹き込むことにより反応を開始した。続いて室温で56時間攪拌した後、窒素雰囲気下に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥した。

- 5 得られたポリマー 22 g を 250 ml の脱気乾燥 THF 中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で 10 ml の水に溶解させた 2 g の NaOH と 3 ml のメタノールとを加えた。次いで 8 ml の 30% H_2O_2 を 0℃ で滴下した。これを 40℃ で 6 時間反応させた後、メタノール 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。
- 10 得られたポリマーを 100 ml のメタノールで 2 時間還流させた後、24 時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分を 50℃ で 8 時間減圧下に乾燥してポリプロピレン- O -ポリブチルアクリレートジブロック共重合体 (PP- O -PBA) を得た。IR 分析から、共重合体の末端に水酸基を有することを確認した。
- 15 また下記式により算出した PBA 部の重量平均分子量 (M_w^2) は 100,000 であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : PP 部の M_w

- 20 M_w^2 : PBA 部の M_w

W^1 : BA 重合に使用した PP-B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

[カップリング反応]

前記のようにして得られた末端に水酸基を有する P P - O - P B A ジブロック共重合体 26 g に窒素雰囲気下でクロロベンゼン 40 ml、o-ジクロロベンゼン 160 ml、ヘキサメチレンジイソシアネート 33 mg を加え、24 時間還流した。次いで、室温まで冷却
5 してメタノール 2 リットル中に投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを 100 ml のメタノールで 2 時間還流させた後、50℃で 8 時間減圧下に乾燥した。得られたポリマーが、ウレタン結合を介して (P P - O - P B A) セグメントとヘキサメチレンセグメントが結合した構造を有するブロック共重合体 ((PP-0-PBA) -
10 ヘキサメチレン - (PP-0-PBA)) であることは N M R により確認した

[ブロック共重合体の物性 ((PP-0-PBA) - ヘキサメチレン - (PP-0-PBA))]

実施例 13 と同様の方法で、190℃でプレスシートを作製し、得られたブロック共重合体シートを用いて下記の試験を行った。

15 引張り試験

A S T M D 6 3 8 に準拠して、厚み 1 mm のプレスシートから打ち抜いたダンベル型試験片を 23℃、スパン間隔 30 mm、引張り速度 30 mm / 分で試験した。

上記ブロック共重合体シートのヤング率は 10 M P a、破断点伸びは 250%であった。
20

耐油性 (ΔV)

J I S K 6 3 0 1 に準拠して、厚み 3 mm の矩形型のブロック共重合体シートを 50℃で J I S 3 号油に 7 日間浸漬し、浸漬前に対する浸漬後の体積増加率 (パーセント) を測定した。

上記ブロック共重合体シートの体積増加率は30%であった。

ゴム弾性 (PS)

JIS K6301に準拠して、厚み1mmのブロック共重合体シートから打ち抜いたダンベル型試験片を引張試験機により23℃で
5 100% 慎重を10分間保持し、加重除去10分後の残留歪みを測定した。

上記ブロック共重合体シートのPSは20%であった。

実施例 18

[触媒溶液の調製]

10 メチルアルミノキサンのmeso-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドをトルエン中、ジルコニウム濃度が0.00011mmol/リットルかつアルミニウムとジルコニウムのモル比が350となる割合で混合し(必要に応じて適量のトルエンを添加)、15分間攪拌して予備活性化処理
15 を行って触媒溶液を調製した。

[重合]

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製反応器に精製トルエン250mlを装入し、エチレンを毎時75リットル、プロピレンを毎時125リットルの割合で流通させ、毎分600回転で攪
20 拌しながら80℃で10分間保持した。次いで、上記の予備活性化処理を施した触媒溶液をジルコニウム原子換算で0.045mg(0.0005mmol)装入した。80℃、常圧で60分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加して重合を停止した。重合終了後、希塩酸のメタノール溶液2リットル中に反応液を投入してポ

リマーを析出させた。さらにメタノールで洗浄を2回行った後、得られたポリマーを130℃で一晩減圧下に乾燥した。得られたポリマー（エチレン・プロピレンランダム共重合体（EPR））は3.2gであり、IR分析から求めたエチレン含量は70.7%であり、ポリ
5 マー末端には不飽和結合が存在していた。Mwは1,500であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中で、上記末端に不飽和結合を有するEPR 4.9gを100mlの脱気乾燥THFで懸濁させた懸濁液を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN
10 のTHF溶液（0.5M）14.2mlを加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・プロピレンランダム共重合体（EPR-B）を得た。

[ブチルアクリレート重合]

15 密閉したフラスコに上記EPR-B 1.5gを入れ、乾燥ブチルアクリレート（BA）9.8g、THF 80mlを加えて懸濁させたあと、1.0mlの乾燥酸素を吹き込むことにより反応を開始した。続いて室温で40分間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するPP-O-ポリブ
20 チルアクリレート（PBA）ジブロック共重合（PP-O-PBA-B）を得た。

[ポリマー末端の変換]

得られたジブロック共重合体のうち、1.7gを250mlの脱気乾燥THF中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で10mlの水

に溶解させた 2 g の N a O H と 3 m l のメタノールとを加えた。次いで 8 m l の 30 % H_2O_2 を 0 °C で滴下した。これを 40 °C で 6 時間反応させた後、メタノール 2 リットル中に反応液を投入して共重合体を析出させた。得られた共重合体を 100 m l のメタノールで
5 2 時間還流させた後、50 °C で 8 時間減圧下に乾燥した。I R 分析から、共重合体の末端に水酸基を有することを確認した。

得られた末端に水酸基を有する P P - O - P B A 1.7 g に 250 m l のトルエン、3.5 ミリモルのエタノールアミン、触媒量の硫酸を加え、100 °C で 12 時間反応させた。反応液にメタノール 1
10 リットルを加え、固体部を濾別し、メタノールで 2 回洗浄した後、50 °C で 8 時間乾燥した。

次いで、このポリマーに 10 % 塩酸メタノール溶液 50 m l を加え、30 °C で 1 時間反応させ、固体部をグラスフィルターで濾取した。得られた共重合体をアセトン洗浄し、50 °C で 8 時間減圧下に
15 乾燥した。得られた共重合体に無水テトラリン 500 m l を加えて 180 °C に加熱し、ホスゲンを毎時 50 g の速さで供給しながら同温度に 24 時間保った。共重合体の末端がイソシアネート基で修飾されていることは I R で確認した。

また、下記式により算出した P B A 部の重量平均分子量 (M_w^2)
20 は 1,000 であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : E P R 部の M_w

M_w^2 : P B A 部の M_w

W^1 : B A 重合に使用した E P R - B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

[カップリング反応]

- 5 前記のようにして得られた末端にイソシアネート基を有する P P - O - P B A 5 g に窒素雰囲気下でクロロベンゼン 40 ml、o-ジクロロベンゼン 160 ml、アルドリッチ社製 Pentaerythritol ethoxylate (15 / 4 = E O / O H ; $M_n = 797$) 1.6 g を加え、8 時間還流した。次いで、室温まで冷却してメタノール 2 リットル
- 10 中に投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを 100 ml のメタノールで 2 時間還流させた後、50℃で 8 時間減圧下に乾燥した。

- 得られたポリマーが、ウレタン結合を介して (P P - O - P B A -) セグメントが Pentaerythritol ethoxylate に結合した星形ブロック共重合体であることは N M R により確認した。さらに残存した P
- 15 entaerythritol ethoxylate 中の水酸基が痕跡量であったことにより得られたブロック共重合体が星形ブロックであると推察した。

[星形ブロック共重合体の粘接着性評価]

- 実施例 13 と同様にして作製した星形ブロック共重合体のフィルム (厚さ : 120 ~ 130 μm) を、15 cm 角の P E T フィルム (厚さ 200 μm) 2 枚で挟み、80℃のプレス条件で、貼り合わせた。得られた積層体を 15 mm 幅の短冊に切り、P E T フィルムと変性重合体フィルムとの接着界面を 180° 方向に剥離し、23℃における剥離強度を測定した。
- 20

剥離強度は $410 \text{ g} / \text{cm}^2$ であり粘接着性に優れていた。

また、星形ブロック共重合体 3 g を PP フィルムに挟み、同様の評価を行った。

剥離強度は $320 \text{ g} / \text{cm}^2$ であり粘接着性に優れていた。

5 実施例 19

[固体状チタン触媒成分の調製]

無水塩化マグネシウム 7.14 g (75 mmol)、デカン 37.5 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 35.1 ml (225 mmol) を 130°C で 2 時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この
10 溶液に無水フタル酸 1.67 g (11.3 mmol) を添加し、 130°C にてさらに 1 時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、 -20°C に保持された四塩化チタン 200 ml (1.8 mol) 中に 1 時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、この混合液
15 の温度を 4 時間かけて 110°C に昇温し、 110°C に達したところでジイソブチルフタレート (DIBP) 5.03 ml (18.8 mmol) を添加し、これより 2 時間同温度にて攪拌保持した。次いで熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 275 ml の四塩化チタンにて再懸濁させた後、 110°C で 2 時間、加熱反応を行った。反
20 応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、 110°C デカンおよび室温ヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の方法にて合成された固体状チタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存したが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン

触媒成分の組成は、Ti : 2.1 重量%、Cl : 5.8 重量%、Mg : 1.8 重量%、DIBP : 10.9 重量%であった。

[プロピレン重合]

500 ml のガラス製オートクレーブを窒素で置換し、デカン 2
5 50 ml を加えた後、プロピレン置換を行った。次いで、プロピレンを流通させながら、攪拌下に 100 °C に昇温し、トリエチルアルミニウム 5 ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.5 ミリモル、および、チタン原子換算で 0.1 ミリモル—Ti の前記の固体状チタン触媒成分をこの順に加えた。パージラインに取り付けたバブラー管から未反応ガスがでないように、また、反応器内が減圧にならないように、プロピレンの流量を調節しながら 100 °C で
10 1 時間重合した。次いで、プロピレンを窒素に置換した。

[末端水酸基化]

前記の重合スラリーを 100 °C に維持し、モレキュラーシーブを通して乾燥させた空気を 200 リットル/時の流量で流通させて、
15 5 時間、同温度で反応させた。反応終了後、スラリーをメタノール 2 リットルとアセトン 2 リットルの混合液中に投入し、一夜間静置した。なお、攪拌羽根に付着していたファイバー状のポリマーは廃棄した。

20 静置後のスラリーに塩酸を少量添加して濾過し、白色のポリマーを得た。

得られたポリマーは、メタノールで洗浄した後、80 °C で 10 時間減圧乾燥し、2.5 g のポリマーを得た。このポリマーの片末端の 52 モル%に水酸基を含んでいることを ¹³C-NMR で確認した。ゲ

ルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したこのポリマーの重量平均分子量（ M_w ）は17万であり、 M_w/M_n は11.2であった。

〔末端リチウム化〕

- 5 前記の水酸基含有ポリプロピレン2.5gにトルエン30mlを加え、1.6Mのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液を1ml加えて、室温で24時間攪拌した。反応後のスラリーを−20℃まで冷却し、濾別したポリプロピレンを−20℃に冷却しながらトルエンで数回洗浄した。得られたポリプロピレンの末端がリチウム化されている
- 10 ことは $^1\text{H-NMR}$ によって確認した。

〔アニオン重合〕

- 前記のようにして得られた末端Liポリプロピレン2.0gにベンゼン30mlとメタクリル酸メチル（MMA）30mlとを加え、20℃で100時間、マグネチックスターラーで攪拌して反応させた。
- 15 反応はメタノールを添加することによって停止させ、ポリマーをヘキサンで十分に洗浄した後、45℃で減圧乾燥した。

- MMAの転化率は10.5%であり、得られたブロック共重合体のポリMMAセグメントのトライアドタクティシティは77%であった。得られたブロック共重合体が、ポリプロピレンとポリMMA
- 20 とがエーテル酸素を介して結合したブロック共重合体であることは $^{13}\text{C-NMR}$ で確認した。

実施例 20

〔アニオン重合〕

実施例19と同様にして得られた末端Liポリプロピレン2.0g

にベンゼン 30 ml、メタクリル酸メチル (MMA) 28.9 ml、
メタクリル酸 2-メトキシエチル (MEMA) 1.6 ml を加え、2
0℃で100時間、マグネチックスターラーで攪拌して反応させた。
反応はメタノールを添加することによって停止させ、ポリマーをヘ
5 キサンで十分に洗浄した後、45℃で減圧乾燥した。

MMAの転化率は5.1%であり、MEMAの転化率は7.1%で
あった。得られたブロック共重合体が、ポリプロピレンとMMA・
MEMA共重合体とがエーテル酸素を介して結合したブロック共重
合体であることは ^{13}C -NMRで確認した。

10 実施例 2 1

[触媒の予備活性化]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、(N-t-ブチルアミド) (テトラ
メチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタンジクロラ
イドをチタン原子換算で0.023 mmolとなるように秤量し、こ
15 れにトリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレー
トのトルエン溶液をホウ素原子換算で0.092 mmolとなるよう
に加えた。これに適当量のトルエンを添加して全量を50 mlとし、
チタン濃度が0.00046 mmol/mlである触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

20 十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレ
ープに、精製ヘプタン750 mlと精製1-オクテン175 mlを装
入し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を60℃とし、トリ
イソブチルアルミニウム0.375 mmolおよび上記触媒溶液を、
チタン原子換算で0.000375 mmol添加した。その後エチレ

ンを導入し、全圧 0.9 MPa として重合を開始した。重合開始後はエチレンのみを供給した。全圧を 0.9 MPa、温度を 25℃ に保って 60 分間重合を行った。所定時間経過したところでイソプロパノール (IPA) を添加して反応を停止した。脱圧後ポリマー溶液を
5 取り出して 4 リットルのメタノール中に移し、十分攪拌した。固体部を濾過により採取し、メタノールで洗浄した後、窒素流通下、120℃、500 mmHg で 12 時間乾燥した。

以上のようにして得られたエチレン・オクテンランダム共重合体 (EOR) は 24.1 g であり、活性は 64 kg / mmol - Ti ·
10 hr であった。この共重合体の IR 分析の結果、オクテン含量は 34.2 モル% であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。また、Mw は 212,400 であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥テ
15 トラヒドロフラン (THF) で懸濁させた前記の末端に不飽和結合を有する EOR 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) の THF 溶液 (0.5 M) 1.5 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃ で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄し、減圧
20 乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・オクテンランダム共重合体 (EOR-B) を得た。

[メタクリル酸メチル]

密閉したフラスコに前記 EOR-B 20 g を入れ、乾燥メタクリル酸メチル (MMA) 7.2 g、THF 80 ml を加えて懸濁させた

あと、1.0 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で2時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取
 5 し、不溶成分としてエチレン・オクテンランダム共重合体－O－ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体（EOR－O－PMAA、230℃で測定したMFR：0.5 g/10分）を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したポリメタクリル酸メチル（PMAA）部の重量平均分子量（ M_w^2 ）は5,000であ
 10 った。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 ：EOR部の M_w

M_w^2 ：PMAA部の M_w

15 W^1 ：PMAA重合に使用したEOR-Bの重量

W^2 ：ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 22

[触媒溶液の調製]

20 メチルアルミノキサンのジフェニルシリレンビス（2,7-ジメチル-4-イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリドをトルエン中、ジルコニウム濃度が0.00011 mmol/リットルかつアルミニウムとジルコニウムとのモル比（Al/Zr）が350となる割合で混合し（必要に応じて適当量のトルエンを添加した。）、15分

間攪拌して予備活性化処理を行い、触媒溶液を調製した。

[重合]

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に精製トル
エン 400 ml を装入し、プロピレンを毎時 100 リットルの割合で
5 流通させ、毎分 600 回転で攪拌しながら 45℃ で 10 分間保持した。
次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 1
9.4 mg を装入した。さらに、上記触媒溶液をジルコニウム原子換
算で 0.36 mg 装入し、50℃ に昇温した。50℃、常圧で 20 分
間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加して重合を停止
10 した。重合終了後、希塩酸のメタノール溶液 2 リットル中に反応液
を投入してポリマーを析出させた。さらにメタノールで洗浄を 2 回
行った後、得られたポリマーを 80℃ で一晩減圧下で乾燥した。

得られたポリプロピレン (PP) は 21.8 g であり、触媒活性は
16.4 kg / mmol - Zr · h であった。DSC で測定した融点
15 (Tm) は 149.1℃ であり、GPC で測定した Mw は 106,000
であった。IR 分析の結果、ポリマー末端に不飽和結合が存在
することを確認した。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 T
20 HF で懸濁させた前記末端に不飽和結合を有する PP 20 g を、磁
気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液
(0.5 M) 3.0 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、
55℃ で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄し減圧
乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン (PP-

B) を得た。

[ブチルアクリレート重合]

密閉したフラスコに前記 P P - B 20 g を入れ、乾燥ブチルアクリレート (B A) 18.5 g、T H F 80 m l を加えて懸濁させたあと、1.9 m l の乾燥酸素を吹き込むことにより反応を開始した。続いて室温で5時間攪拌した後、100 m l のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取し、不溶成分としてポリプロピレン- α -ポリブチルアクリレートジブロック共重合体 (P P - O - P B A、230℃で測定した M F R : 100 g / 10 分) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したポリブチルアクリレート (P B A) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は10,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : P P 部の M_w

M_w^2 : P B A 部の M_w

W^1 : B A 重合に使用した P P - B の重量

20 W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 23

実施例 21 で重合されたジブロック共重合体 (E O R - O - P M M A) 40 g、粘着性付与樹脂として脂肪族系石油樹脂 (商品名 :

ハイレツ T-500X、三井化学（株）製）40 g、低分子量ポリオレフィンとしてサゾールワックス（（株）加藤洋行 輸入品 サゾールTMH1）20 gを配合し、ラボプラスミルを使用して180℃で15分混練しホットメルト接着剤組成物を製造した。

- 5 得られたホットメルト接着剤組成物をアルミ箔（50 μm）に厚さ25 μmに塗工し、次いで塗工面同士を張り合わせ、上部バー120℃、下部バー120℃、3 kg/cm²、10秒加熱の条件でヒートシールし、さらに25 mm幅に切断し試料を作製した。この試料を、23℃の測定温度下でT型剥離試験に供し、接着強度（J I S K 6854）を測定した（引張速度：300 mm/分）。

- また、上記と同様にホットメルト接着剤組成物を塗工したアルミ箔の塗工面同士を10 mm幅で張り合わせ、上記と同様の条件でヒートシールし、さらに25 mm幅に切断し試料を作製した。この試料の両端をそれぞれ治具で挟持し、一方の端部を固定し他の端部に
15 錘を取り付けることにより500 gの荷重をかけ、25℃/h rの昇温速度で雰囲気温度を上昇させ錘が落下した温度を測定し、耐熱クリープ性を測定した。耐熱クリープ性の測定方法を示す概略図を図1に示す。図中、1は試料、2および斜線部はヒートシール部、4、5は治具、7は錘である。結果を表4に示した。

20 実施例 2 4

ベースポリマーとして実施例 2 2 で得られたブロック共重合体（PP-O-PBA）を用いた以外は実施例 2 3 と同様にしてホットメルト接着剤組成物を調製し、接着力、耐熱クリープ性を測定した。結果を表4に示した。

表 4

	接着強度 (g/25mm)	耐熱クリープ性
実施例 2 3	650	115℃
実施例 2 4	600	130℃

5

実施例 2 5

〔触媒の予備活性化〕

窒素置換を十分行ったガラス容器に、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 10.0 mg を秤量し、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液をアルミニウム原子換算で 17.2 mmol となるように加え、23℃で15分間超音波照射を行なった。次いで適当量のトルエンを添加して全体を 50 ml とし、これを触媒溶液とした。

〔エチレン／ノルボルネン共重合〕

十分に窒素置換した内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブに、室温、窒素雰囲気下でノルボルネンを 20 g 含むシクロヘキサン溶液 600 ml を装入した。次いで、トリイソブチルアルミニウム 0.6 mmol を添加し、系内をエチレンで置換した。エチレンで加圧、さらに昇温し、系内の温度が 70℃、全圧が 0.7 MPa とした。そこで上記触媒溶液 12.8 ml を反応器内へ加圧窒素を用いて圧入し、重合を開始した。重合開始後はエチレンのみを供給し、全圧 0.7 MPa、70℃で5分間重合を行なった。重合開始から5分後、イソパノール 5 ml を加圧窒素を用いて反応器内へ圧入して、重合反応を停止させた。脱圧後ポリマー溶液を取り出し、水 1 リッ

20

トルに対し濃塩酸 5 m l を添加した水溶液と該ポリマー溶液とを、
1 : 1 の割合でホモミキサーを用いて強撹拌下で接触させ、触媒残
渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後水相を分離除
去し、さらに水洗を 2 回行って重合液相を精製分離した。次いで精
5 製分離した重合液を 3 倍量のアセトンと強撹拌下で接触させ、共重
合体を析出させた後、固体部（共重合体）をろ過により採取し、ア
セトンで十分洗浄した。さらにポリマー中に残存する未反応のノル
ボルネンを抽出するため、この固体部を固体部を 4 0 g / リットル
となるようにアセトン中に投入して、抽出操作を 6 0 °C で 2 時間行
10 った。抽出処理後固体部をろ過により採取し、窒素流通下、1 3
0 °C、3 5 0 m m H g で 1 2 時間減圧乾燥した。

このようにして得られたエチレン・ノルボルネンランダム共重合
体（P (Et/NBR)）の収量は 2 5 . 7 g であった。したがって触媒活性
は 4 1 . 8 k g / m m o l - Z r · h r であった。I R 分析の結果、
15 ノルボルネン含量は 8 . 5 モル % であり、ポリマー末端には不飽和結
合が存在していた。また、G P C 測定の結果、M w は 1 4 0 , 0 0 0
であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、1 0 0 m l の脱気乾燥 T H
20 F で懸濁させた前記末端に不飽和結合を有する P (Et/NBR) 2 0 g を、
磁気撹拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ [3. 3.
1] ノナン (9-B B N) のテトラヒドロフラン (T H F) 溶液 (0 .
5 M) 2 . 3 m l を加えた。このスラリーをドライボックス中、5
5 °C で 5 時間撹拌した後に濾過し、脱気乾燥イソプロピルアルコー

ル (IPA) で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・ノルボルネンランダム共重合体 (P (Et/NBR) - B) を得た。

[スチレン重合]

密閉したフラスコに前記 P (Et/NBR) - B 20 g を入れ、乾燥スチレン (St) 11.4 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.5 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で14時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分としてエチレン・ノルボルネンランダム共重合体 - O - ポリスチレンジブロック共重合体 (P (Et/NBR) - O - P St) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したポリスチレン (P St) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は5,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / M_w^1$$

上記式において

M_w^1 : P (Et/NBR) 部の M_w

M_w^2 : P St 部の M_w

W^1 : スチレン重合に使用した P (Et/NBR) - B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 26

[エチレン/プロピレン/トリエン共重合]

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、室温、窒素雰囲気下で精製ヘプタン651 ml、4,8-ジメチ

ル-1, 4, 8-デカトリエン (DMDT) 2.4 ml、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液をアルミニウム原子当たり 0.75 mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液をホウ素原子当たり 0.021 mmol 添加した。

- 5 次いでプロピレンを 9 リットル添加した後、反応器内を昇温した。系内が 60℃ になった時点でエチレンの供給を開始し、0.9 MPa まで加圧した。系内の温度が 70℃、全圧が 0.9 MPa となった時点で (N-t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタンジクロライドのトルエン溶液をチタン原子にして 0.00105 mmol 反応器内へ加圧窒素を用いて圧入し、
10 重合を開始した。全圧 0.9 MPa、70℃ を保ち、30 分間重合を行った。重合開始から 30 分後、メタノール 50 ml を添加して、重合反応を停止させた。冷却、脱圧後ポリマー溶液を取り出し、約 3 リットルのメタノールに投入してポリマーを析出させた。次いで
15 ミキサーカットを行い、さらに約 2 リットルのメタノールでミキサー洗浄を行った後、窒素流通下、100℃、400 mmHg で 12 時間減圧乾燥した。

このようにして得られたエチレン・プロピレン・トリエン共重合体 (EPT) の収量は 31.6 g であった。したがって触媒活性は 6
20 0.2 kg / mmol-Ti · hr であった。IR 分析の結果、エチレン含量は 69 モル%、DMDT 含量は 3 モル% であり、また、Mw は 180,200 であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 T

H F で懸濁させた前記 E P T 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラス
 フラスコに入れ、9-B B N の T H F 溶液 (0.5 M) 1.8 m l を加
 えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した
 後に濾過し、脱気乾燥 I P A で洗浄し、減圧乾燥することで、末端
 5 にホウ素を有するエチレン・プロピレン・トリエン共重合体 (E P
 T - B) を得た。

[メタクリル酸メチル重合]

密閉したフラスコに前記 E P T - B 20 g を入れ、乾燥メタクリ
 ル酸メチル (M M A) 8.5 g、T H F 80 m l を加えて懸濁させた
 10 あと、1.1 m l の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室
 温で2時間攪拌した後、100 m l のメタノールを加えて反応を停
 止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰
 囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取
 し、不溶成分としてエチレン・プロピレン・トリエン共重合体 - O
 15 - ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (E P T - O - P M
 M A) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したポリメタクリル
 酸メチル (P M M A) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は5,000で
 あった。

$$20 \quad M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / M_w^1$$

上記式において

M_w^1 : E P T 部の M_w

M_w^2 : P M M A 重合部の M_w

W^1 : M M A 重合に使用した E P T - B の重量

W²: ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 2 7

- 実施例 2 5 で重合されたジブロック共重合体 (P (Et/NBR) - O -
5 P S t) を 1 0 0 部、水酸化マグネシウムを 2 0 0 部、ステアリン
酸カルシウムを 1 0 部、チタンホワイトを 3 部の割合で配合し、オ
ープンロール (前ロール / 後ロール : 1 2 0 / 1 2 0 °C、1 6 / 1
8 r p m) で混練し配合物を得た。これを 2 0 0 °C でプレス成形し、
試験片を得た。この試験片についてロール混練性、表面硬度、耐熱
10 性および耐傷付き性を下記のように評価した。結果を表 5 に示す。

ロール混練性

評点 : 問題無くロール混練できるもの … ○

ロールに被着してはがれないもの … S

ロールに密着せず、十分混練しないもの … N S

15 T M A (針入温度 : 耐熱性)

1 . 8 m m ϕ の圧子を用い 2 k g / c m²、昇温速度 5 °C / 分の条
件で針入温度を求めた。

表面硬度

A S T M D 6 7 6 に準拠して測定した。

20 耐傷つき性

東京衝機製のマルテンス硬度引掻硬度試験機を用いて、厚さ 3 m
m の試験片に引っ掻き圧子 2 0 g の荷重を加え試料を引き掻いた時
に生じる溝幅を測定し、その逆数を算出した。

比較例 4

エチレン・ブテンランダム共重合体（エチレン含量：88モル％、密度：885 kg/m³、Mw：155,000、Mw/Mn：1.87）を用いたこと以外は実施例27と同様に試験片を製造し、この試験片についてロール混練性、表面硬度、耐熱性および耐傷付き性を実施例27と同様にして評価した。結果を表5に示す。

表 5

	実施例 27	比較例 4
ロール混練性	○	S
TMA (°C)	110	80
ショアー硬度	75	90
マルテンス硬度 (1/mm)	18	9

耐熱性、柔軟性、耐傷つき性、ロール混練性で、本発明に係るジブロック共重合体を用いた方が優れていた。

実施例 28

15 実施例26で重合されたジブロック共重合体（EPT-O-PMMA）、亜鉛華、ステアリン酸、FEFカーボンプラック、ナフテン系オイル、加硫促進剤および硫黄を表6に従い配合し、オープンロール（前ロール／後ロール：70／70℃、16／18rpm）で混練し未加硫の配合ゴムを得た。

20 このようにして得られた未加硫の配合ゴムを160℃に加熱されたプレスにより20分間加熱し加硫シートを作製し、下記の試験を行った。結果を表6に示す。

引張試験

JIS K 6301に従って引張強度（TB）および伸び（E

B) を測定した。

硬さ試験

J I S K 6 3 0 1 に従って J I S A 硬度 (H S) を測定した。

耐オゾン試験

- 5 耐オゾン試験は、オゾン試験槽内で行い、条件は、オゾン濃度が 8 0 p p m、伸長率が 8 0 %、温度が 4 0 ℃、時間が 9 6 時間の静的試験であった。耐オゾン性の評価は、表面の劣化状態を J I S K 6 3 0 1 の基準に従って行った。表面状態の評価基準は、以下の通りであり、例えば「C - 5」というように表示する。

10 (亀裂の数)

A ... 亀裂少数

B ... 亀裂多数

C ... 亀裂無数

(亀裂の大きさおよび深さ)

- 15 1 ... 肉眼では見えないが 1 0 倍の拡大鏡では確認できるもの
2 ... 肉眼で確認できるもの
3 ... 亀裂が深くて比較的大きいもの (1 m m 未満)
4 ... 亀裂が深くて大きいもの (1 m m 以上 3 m m 未満)
5 ... 3 m m 以上の亀裂または切断を起こしそうなもの

20 制振性

レオメトリック社製の R D S I I を用いて、2 . 5 r a d / s e c の周波数で 2 5 ℃ の動的粘弾性を測定し、減衰率 (t a n δ) を測定した。

t a n δ の大きいものほど制振性に優れる

比較例 5

実施例 28 において、実施例 26 で得られたジブロック共重合体 (EPT-O-PMMA) に代えて、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体 (エチレン/プロピレン (モル比) ; 68/32)、極限粘度 $[\eta]$; 1.7 dl/g、ヨウ素価 ; 12) を用い、各成分の配合を表 6 に記載したように変更したこと以外は、実施例 28 と同様にして加硫シートを作製し、試験を行った。結果を表 6 に示す。

表 6

		実施例 28	比較例 5
組成 (重量部)	共重合体量 F E F	100	100
	カーボンプラック	40	60
	ナフテン系オイル	50	50
	亜鉛華	5	5
	ステアリン酸	1	1
	硫黄	2.5	2.5
	加硫促進剤		
	CBS	1.5	—
	MBT	—	3.0
	ZnBDC	—	1.5
	TMTD	—	0.75
物性	TB (MPa)	16	12
	EB (%)	430	540
	HS (JIS A)	63	54
	耐オゾン性	A-1	A-1
	tan δ	0.76	0.18

CBS : N-シクロヘキシル-2-エチルチオソールスルフェンアミド

MBT : 2-メルカプトエチルチオソール

ZnBDC : ジ-*n*-ブチルジチオカルハミン酸亜鉛

TMTD : テトラメチルチウラムジスルフィド

実施例 29

[触媒成分の予備活性化処理]

メチルアルミノキサンとジメチルシリレンビス（2-エチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリドを、トルエン中で、ジルコニウム濃度が 0.00011 mmol/l かつアルミニウムとジルコニウムのモル比が 350 となる割合で混合し、15 分間攪拌して予備活性化処理を行った。

[重合]

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に精製トルエン 400 ml を装入し、プロピレンを毎時 100 リットルの割合で流通させ、毎分 600 回転で攪拌しながら 45°C で 10 分間保持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 3.9 mg を装入した。さらに、上記の予備活性化処理を施した触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0.073 mg 装入した。
50 $^\circ\text{C}$ 、常圧で 5 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加して重合を停止した。

重合終了後、希塩酸のメタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマー（ポリプロピレン）を析出させた。さらにメタノールで洗浄を 2 回行った後、得られたポリマーを 80°C で一晚減圧下で乾燥した。得られたポリプロピレンは 14.1 g であり、触媒活性は $212 \text{ kg/mol-Zr} \cdot \text{hr}$ であった。 ^{13}C -NMR 分析の結果、ポリプロピレンのメソペンタド分率（mmmm）は 97.8% であった。GPC で測定した Mw は $133,000$ であった。IR 分析の結果、ポリマー末端に不飽和結合が存在することを確認した。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥テトラヒドロフラン (THF) で懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー ($M_w = 133,000$) 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 2.4 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥イソプロパノール (IPA) で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン (PP-B) を得た。

[MMA 重合]

10 密閉したフラスコに、前記のようにして得られた PP-B を 20 g 入れ、乾燥メタクリル酸メチル (MMA) 11.5 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.6 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で8時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。次いで、析出したポリマーをソックスレー抽出器により、窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、
15 ヘプタンで抽出分取し、不溶成分としてポリプロピレン-*o*-ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (PP-*o*-PMMA) を得た。

得られた重合体の、下記式により算出したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は 20,000 であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : PP 部の M_w

M_w^2 : PMMA 部の M_w

W^1 : MMA 重合に使用した PP-B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 30

5 [固体触媒成分の調製]

250℃で10時間乾燥したシリカ3.0gを、50mlのトルエンで懸濁した後、0℃まで冷却した。その後、この系にメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($Al = 1.29 \text{ mmol/ml}$) 17.8mlを30分かけて滴下した。この際、系内の温度を0℃に保つた。引き続き、0℃で30分間反応させ、次いで30分かけて95℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーション法により除去した。

このようにして得られた固体成分を、トルエンで2回洗浄した後、トルエン50mlで再懸濁した。この系内へ、ビス(1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 ($Zr = 0.0103 \text{ mmol/ml}$) 11.1mlを20℃で30分かけて滴下した。次いで80℃まで昇温し、その温度で2時間反応させた。その後、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、1g当たり2.3mgのジルコニウムを含有する固体触媒を得た。

[予備重合触媒の調製]

上記のようにして得られた固体触媒4gを、ヘキサン400mlで再懸濁した。この系内にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液 (1 mmol/ml) 5.0mlおよび1-ヘキセン0.36gを加

え、 35°C で2時間エチレンの予備重合を行った。上澄み液を除去後ヘキサンで3回洗浄し、固体触媒1 g 当たり 2.2 mg のジルコニウムを含有し、3 g のポリエチレンが予備重合された予備重合触媒を得た。

5 [オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、脱水精製したヘプタン1リットルを装入し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60°C とし、トリイソブチルアルミニウム 1.5 mmol と、ジルコニウム原子換算で 0.91 mg 量の上記のように調製した予備重合触媒とを添加した。その後エチレンを導入し、全圧を 0.9 MPa として重合を開始した。その後はエチレンのみを供給し、全圧 0.9 MPa 、 80°C の条件で1.5時間重合を行った。

重合終了後、ポリマーをろ過し、 80°C で一晩乾燥して、 106 g のポリマーを得た。この重合において、ジルコニウム原子当たりの活性は 11 kg/mol-Zr であった。得られたポリマーのMFRは 0.08 g/10分 、密度は 0.96 g/cm^3 、Mwは183,000であった。IR分析の結果、ポリマー末端には不飽和結合が存在することが確認された。

20 [ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、 100 ml の脱気乾燥THFで懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー(Mw=183,000) 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBNのTHF溶液(0.5 M) 1.8 ml を加えた。このスラリーを、

ドライボックス中で 55℃ で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するホモポリエチレン (HDPE-B) を得た。

[MMA 重合]

- 5 密閉したフラスコに、前記のようにして得た HDPE-B 20 g を入れ、乾燥 MMA 8.4 g および THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.1 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で 4 時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーを、ソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24 時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分としてポリエチレン-*o*-ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (HDPE-*o*-PMMA) を得た。

得られた重合体の、下記式により算出したポリメタクリル酸メチル部 (PMMA) の重量平均分子量 (M_w^2) は、10,000 であった。

15
$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : HDPE 部の M_w

M_w^2 : PMMA 部の M_w

W^1 : MMA 重合に使用した HDPE-B の重量

20 W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 3 1

窒素置換を十分行ったガラス容器に、(N-t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタンジクロ

ライドをチタン原子が 0.023 mmol となるように秤量し、これにトリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレート
のトルエン溶液をホウ素原子が 0.092 mmol となるように加えた。これに適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、チタ
ン濃度が 0.00046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットル のステンレス製オートクレ
ープに、精製ヘプタン 750 ml と精製 1-オクテン 175 ml を装
入し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60°C とし、トリ
イソブチルアルミニウム 0.375 mmol と、チタン原子当たり 0.000375 mmol の上記のように調製した予備活性化触媒とを
添加した。その後エチレンを導入し、全圧を 0.9 MPa として重合
を開始した。その後はエチレンのみを供給した。全圧を 0.9 MPa 、
温度を 25°C に保って 60 分間 重合を行った。所定時間経過したと
ころでイソプロパノールを添加して反応を停止した。脱圧後ポリマ
ー溶液を取り出して 4 リットル のメタノール中に移し、十分攪拌し
た。固体部をろ過により採取し、メタノールで洗浄した後、窒素流
通下、 120°C 、 500 mmHg で 12 時間 乾燥した。

以上のようにして得られた共重合体は 24.1 g であり、活性は $64 \text{ kg/mol-Zr} \cdot \text{hr}$ であった。このエチレン・オクテン共
重合体の IR 分析の結果、エチレン含量は 65.8 モル\% 、オクテン
含量は 34.2 モル\% であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在し
ていた。また、 M_w は $212,400$ であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー ($M_w = 212,400$) 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) の THF 溶液 (0.5 M) 1.5 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄・減圧乾燥することにより、末端にホウ素を有するエチレン・オクテン共重合体 (EOR-B) を得た。

[MMA 重合]

10 密閉したフラスコに、前記の EOR-B 20 g を入れ、乾燥 MMA 7.2 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.0 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で11時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間
15 かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分としてエチレンオクテンゴム-O-ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (EOR-O-PMMA) を得た。

下記式により算出したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は 25,000 であった。

$$20 \quad M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : EOR 部の M_w

M_w^2 : PMMA 部の M_w

W^1 : MMA 重合に使用した EOR-B の重量

W² : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 3 2

[触媒の予備活性化]

- 5 窒素置換を十分行ったガラス容器に、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 10.0 mg を秤量し、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液をアルミニウム原子が 17.2 mmol となるように加え、23℃で15分間超音波照射を行った。次いで適当量のトルエンを添加して全体を 50 ml とし、
10 れを触媒溶液とした。

[エチレン／ノルボルネン共重合]

十分に窒素置換した内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブに、室温、窒素雰囲気下でノルボルネンを 20 g 含むシクロヘキサン溶液 600 ml を装入した。

- 15 次いで、トリイソブチルアルミニウム 0.6 mmol を添加し、系内をエチレンで置換した。この系内を、エチレンで加圧し、さらに昇温して、系内の温度が 70℃、全圧が 0.7 MPa とした。そこで上記のように調製した触媒溶液 12.8 ml を反応器内へ加圧窒素を用いて圧入し、重合を開始した。その後はエチレンのみを供給し、
20 全圧 0.7 MPa、70℃で5分間重合を行った。

重合開始から 5 分後、イソブパノール 5 ml を、加圧窒素を用いて反応器内へ圧入して、重合反応を停止させた。

脱圧後ポリマー溶液を取り出し、水 1 リットルに対し濃塩酸 5 ml を添加した水溶液と該ポリマー溶液とを、1 : 1 の割合でホモミ

キサーを用いて強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後、水相を分離除去し、さらに水洗を2回行って重合液相を精製分離した。

次いで、精製分離した重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接
5 触させ、共重合体を析出させた後、固体部(共重合体)をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらにポリマー中に残存する未反応のノルボルネンを抽出するため、この固体部を固体部を40g/リットルとなるようにアセトン中に投入して、抽出操作を60℃で2時間行った。抽出処理後固体部をろ過により採取し、窒素流通
10 下、130℃、350mmHgで12時間減圧乾燥した。

このようにして得られたエチレン・ノルボルネン共重合体(P(Et/NBR))の収量は25.7gであった。したがって触媒活性は41.8kg/mmole-Zr・hrであった。IR分析の結果、エチレン含量は91.5モル%、ノルボルネン含量は8.5モル%であり、ポリ
15 マー末端には不飽和結合が存在することが確認された。また、GPC測定の結果、Mwは140,000であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100mlの脱気乾燥THFで懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー(Mw=140,000)20gを、磁気撹拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBNのTHF溶液(0.5M)2.3mlを加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間撹拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥することにより、末端にホウ素を有するエチレン-ノルボルネン共重合体(P(Et/NBR)-B)を得た。

[MMA重合]

密閉したフラスコに、前記の P (Et/NBR) - B 20 g を入れ、乾燥 MMA 11.0 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.5 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で 21 時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーを、ソックスレー抽出器により、窒素雰囲気下、24 時間かけてアセトンおよびヘプタンで抽出分取し、不溶成分としてエチレン・ノルボルネン共重合体 - O - ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (P (Et/NBR) - O - PMMA) を得た。

- 10 得られた重合体の、下記式により算出したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は、50,000 であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : P (Et/NBR) 部の M_w

- 15 M_w^2 : PMMA 部の M_w

W^1 : MMA 重合に使用した P (Et/NBR) - B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

下記実施例 33 ~ 37 において各物性は以下のように測定した。

- 20 J I S A 硬度

J I S K 7 2 1 5 に準拠した。

引っ張り弾性率

J I S K 6 3 0 1 に準拠して、J I S 3 号ダンベルを用い、スパン間 : 30 mm、引っ張り速度 : 30 mm / min、23 °C の条件

下で測定した。

曲げ弾性率 (F M)

A S T M D 7 9 0 に準拠して、厚さ 1 / 8 インチの試験片を用いて、スパン間 5 1 m m、曲げ速度 2 0 m m / 分の条件下で測定した。

5 アイゾット衝撃強度 (I Z)

A S T M D 2 5 6 に準拠して、厚さ 1 / 4 インチの試験片（後ノッチ）を用いて、2 3 ℃の条件下で測定した。

ロックウェル硬度 (H R)

10 A S T M D 7 8 5 に準拠して、厚さ 2 m m × 縦 1 2 0 m m × 横 1 3 0 m m の角板を用いて測定した。

耐油性

J I S K 6 2 5 8 に準拠して、5 0 ℃で 3 3 6 時間、J I S 3 号油に浸漬した後の体積変化率 (ΔV) を測定した。

鉛筆硬度

15 J I S K 5 4 0 1 に準拠して、厚さ 1 / 8 インチの試験片を用いて、2 3 ℃の条件下で測定した。

熱変形温度 (H D T)

A S T M D 6 4 8 (4. 6 k g / c m²) に準拠して、厚さ 1 / 4 インチの試験片を用いて測定した。

20 マルテンス硬度

東京衝機製のマルテンス硬度引掻硬度試験機を用いて、厚さ 3 m m の試験片に引っ掻き圧子 2 0 g の荷重を加え試料を引き掻いた時に生じる溝幅を測定し、その逆数を算出した。

実施例 3 3

実施例 29 で得られたジブロック共重合体 (PP-O-PMMA) を 55 t 射出成形機 (東芝機械 (株) 製 IS55EPN) を用いて、シリンダー温度 200℃、金型温度 40℃ にて成形を行った。

この成形物の曲げ弾性率 (FM) は 2330 MPa であり、表面
5 硬度 (HR) は 115 であり、熱変形温度 (HDT) は 135℃ であり、鉛筆硬度は H であった。

実施例 34

実施例 30 で得られたジブロック共重合体 (HDPE-O-PMMA) をプレス温度 200℃ でプレス成形した。

10 この成形物の曲げ弾性率 (FM) は 1300 MPa であり、熱変形温度 (HDT) は 100℃ であり、耐油性 (ΔV) は 0% であった。

実施例 35

実施例 31 で得られたジブロック共重合体 (EOR-O-PMMA) をプレス温度 200℃ でプレス成形した。

15 この成形物の引っ張り弾性率は 10 MPa であり、JIS A 硬度は 60 であった。

実施例 36

実施例 30 で得られたブロック共重合体 (HDPE-O-PMMA) 80 重量部と、実施例 31 で得られたブロック共重合体 (EOR-O-PMMA) 20 重量部とを熔融混練したのち、55 t 射出
20 成形機 (東芝機械 (株) 製 IS55EPN) を用いて、シリンダー温度 200℃、金型温度 40℃ にて成形した。

この成形物の曲げ弾性率 (FM) は 1400 MPa であり、耐衝撃強度 (IZ) は 400 J/m であり、表面硬度 (HR) は 85 で

あった。

実施例 3 7

実施例 3 2 で得られたジブロック共重合体 (P (Et/NBR) - O - P MMA) 1 0 0 重量部に対して、P H 2 5 B (日本油脂製) を 0 . 1 5 重量部およびジビニルベンゼン 0 . 2 重量部を添加し、ロール混練機を用いて 4 0 °C で含浸させた。

得られた組成物をプレス温度 2 0 0 °C にてプレス成形を行った。

この成形物の引っ張り弾性率は 5 0 M P a であり、マルテンス硬度は 3 0 であり、針進入温度は 8 5 °C であった。

10 実施例 3 8

[触媒の予備活性化]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、ビス (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムをジルコニウム原子換算で 0 . 2 3 m m o l となるように秤量し、これにトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランのトルエン溶液をホウ素原子換算で 0 . 9 2 m m o l となるように加えた。この混合液に適当量のトルエンを添加して全量を 5 0 m l とし、ジルコニウム濃度が 0 . 0 0 4 6 m m o l / m l である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

20 十分に窒素置換した内容積 5 0 0 m l のガラス製反応器に精製トルエン 2 2 5 m l を装入し、エチレンを毎時 2 0 0 リットルの割合で流通させ、毎分 6 0 0 回転で攪拌しながら 4 5 °C で 1 0 分間保持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 7 . 5 m m o l を装入した。さらに、9-B B N を 6 . 0 m m o l 、

次いで上記の予備活性化処理を施した触媒溶液をジルコニウム原子換算で0.075 mmol装入した。50℃、常圧で5分間重合を行った後、少量の無水メタノールを添加して重合を停止した。重合終了後、無水THFで洗浄し、得られたポリマーを50℃で一晩減圧下で乾燥した。得られたポリマーはポリエチレン1.4 gであり、触媒活性は224 g/mol-Zr・hであった。

[分子量とポリマー末端の確認]

得られたポリマーのうち、1.0 gを25 mlの無水THFに加えた。このTHF溶液に、室温、窒素雰囲気下で、0.2 gのNaOHを1 mlの水に溶解させた溶液と、0.25 mlのメタノールとを加え、次いで0.8 mlの30% H₂O₂を0℃で滴下した。この溶液を40℃で6時間反応させた後、メタノール溶液2リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを50 mlのメタノールで2時間還流させた後、50℃で8時間減圧下で乾燥した。GPC分析から求めたM_wは14,800であった。また、IR分析から、ポリマー末端が水酸基で修飾され、不飽和結合が無いことを確認したので、前記のオレフィン重合で得られたポリマー末端はハウ素で修飾されていることが確認できた。

[ブチルアクリレート重合]

密閉したフラスコに前記のオレフィン重合により得られた前記末端ハウ素含有ホモポリエチレン(HDPE-B)10 gを入れ、乾燥BA(ブチルアクリレート)66.2 g、THF80 mlを加えてリスラリー化したあと、7.0 mlの乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で156時間攪拌した後、100 mlのメタノ

ールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分としてポリエチレンーオーポリブチルアクリレートジブロック共重合体(HDPE-O-PBA)を得た。下記

5 式により算出したポリブチルアクリレート(PBA)部の重量平均分子量(Mw^2)は300,000であった。

$$Mw^2 = Mw^1 \cdot (W^2 - W^1) / Mw^1$$

上記式において

Mw^1 : HDPE部の Mw

10 Mw^2 : PBA部の Mw

W^1 : BA重合に使用したHDPE-Bの重量

W^2 : ジブロック共重合の収量

実施例 39

[触媒成分の予備活性化処理]

15 メチルアルミノキサンとジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドをトルエン中、ジルコニウム濃度が0.00011mmol/リットルかつアルミニウムとジルコニウムのモル比が350となる割合で混合し(必要に応じて適量のトルエンを添加)、15分間攪拌して予備活性化処理を行った。

20 [重合]

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製反応器に精製トルエン400mlを装入し、プロピレンを毎時100リットルの割合で流通させ、毎分600回転で攪拌しながら45℃で10分間保持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子

換算で 3.9 mg を装入した。さらに、上記の予備活性化処理を施した触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0.073 mg 装入した。50℃、常圧で 5 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加して重合を停止した。重合終了後、希塩酸のメタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。さらにメタノールで洗浄を 2 回行った後、得られたポリマーを 80℃で一晩減圧下で乾燥した。得られたポリプロピレンは 14.1 g であり、触媒活性は 212 kg/mmole-Zr・h であった。¹³C-NMR 分析の結果、ポリプロピレンのメソペンタド分率 (mmmm) は 97.8 % であった。GPC で測定した Mw は 133,000 であった。IR 分析の結果、ポリマー末端に不飽和結合が存在することを確認した。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー (Mw = 133000) 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 2.4 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン (PP) を得た。

[MMA 重合]

密閉したフラスコに前記の末端ホウ素含有 PP を 20 g 入れ、乾燥 MMA (メタクリル酸メチル) 11.5 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.6 ml の乾燥酸素を吹き込むことにより反応を開始した。続いて室温で 4 時間攪拌した後、100 ml のメタノ

ールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分としてポリプロピレン-*o*-ポリメチルメタクリレートジブロック共重合体 (PP-*o*-PMMA) を得た。

- 5 このようにして得られたジブロック共重合体 (PP-*o*-PMMA) は、MFR (230℃) が 20 g/10 分であり、ポリプロピレンセグメント分子量が 15 万であり、mmmm が 0.98 であり、 M_w/M_n が 4.3 であり、PMMA 部の分子量が 10,000 であった。

実施例 40

- 10 実施例 1 で調製したジブロック共重合体 (P(Et/NBR)-*o*-PS_t) を、200℃の温度でプレス成形及びチューブ成形し、電線チューブの試験片を得た。得られた試験片についてTMA、ショアー硬度、マルテンス硬度、繰返しインパルス、絶縁破壊電圧を以下のように測定した。結果を表 7 に示す。

- 15 TMA (針入温度：耐熱性)

1.8 mm ϕ の圧子を用い 2 kg/cm²、昇温速度 5℃/分の条件で針入温度を求めた。

表面硬度

ASTM D 676 に準拠して測定した。

- 20 耐傷付き性 (マルテンス硬度)

ダイヤモンド針に 20 g の荷重をかけこれでプレス試験片に傷を付け、この傷の幅を読みとりこの値の逆数をマルテンス硬度とした。

繰返しインパルス

1 mm の単線導体に内部導電層を形成し、その周囲に試験を行う

共重合体の絶縁層（厚さ 1.5 mm）を形成した。このケーブルの雷インパルス試験 100 kV を 5 分間隔で印加）を行った。

破壊電圧

ASTM D-149 に準拠して 1 mm のプレスシートを用い、25 °C で測定した。

比較例 6

実施例 40 において、ジブロック共重合体（P (Et/NBR) -O-PSt）に代えて、エチレンブテン共重合体（エチレン含量：88 モル％、密度：885 kg/m³、Mw：155000、Mw/Mn = 1.87）を用いたこと以外は、実施例 40 と同様に試験片を調製した。得られた試験片について、実施例 40 と同様にして試験を実施した。結果を表 7 に示す。

表 7

15

20

	実施例 40	比較例 6
試料	ジブロック共重合体 (P (Et/NBR) -O-PSt)	エチレンブテン 共重合体
TMA (°C)	110	80
ショアー硬度	73	88
マルテンス硬度 (1/mm)	19	9
繰り返しインパルス (破壊回数比)	9	3
絶縁破壊電圧 (kV/mm)	62	58

表 7 からわかるとおり、チューブ試験片の耐熱性、柔軟性、耐傷つき性、繰り返しインパルス、絶縁破壊電圧の全ての項目について、ジブロック共重合体 A を用いた電線チューブの方が優れていた。

実施例 4 1

実施例 3 8 で得られたジブロック共重合体 (H D P E - O - P B A) に第 I a 族の金属塩 ($\text{Li N}(\text{C F}_3\text{S O}_2)_2$) をイソブチルアクリレートセグメントに対して 2 モル %、パーロイル L (日本油脂 (株) 製) をジブロック共重合体に対して 0.3 重量 % 添加したものを、
5 オープンロール (前ロール / 後ロール : 1 2 0 / 1 2 0 °C、1 6 / 1 8 r p m) で混練し、配合物を得た。これを不活性ガス雰囲気中 1 4 0 °C でプレス成形し、高分子固体電解質用の試験片を得た。

この高分子固体電解質の試験片を 1 0 m m ϕ の円盤状に打ち抜き、
10 伝導度測定ホルダーに設けられた電極にはさみ、この電極をペルチエ素子により 2 5 °C にコントロールして、インピーダンスアナライザー (H P 4 2 8 5 A) で複素インピーダンス測定 (測定電圧 1 0 m V) を行い、解析的にイオン伝導度を測定した。

イオン伝導度は 8.9×10^{-4} (S / c m) と良好であった。

15 実施例 4 2

実施例 3 9 で得られたジブロック共重合体 (P P - O - P M M A) を 2 0 0 °C でプレス成形し、ハウジング用の試験片を得た。この試験片について、実施例 4 1 と同様にして測定したイオン伝導度は 8.9×10^{-4} (S / c m) と良好であった。

20 また、この試験片について、曲げ弾性率 (F M)、ロックウェル硬度 (H R)、鉛筆硬度、熱変形温度 (H D T) を以下のように測定した。結果を表 8 に示す。

曲げ弾性率 (F M)

A S T M C 7 9 0 に準拠して、厚さ 1 m m の試験片を用いて、ス

パン間 30 mm、曲げ速度 20 mm/分の条件下で測定した。

ロックウェル硬度 (HR)

ASTM D 785 に準拠して、厚さ 1 mm のプレスシートを 2 枚重ねて測定した。

5 鉛筆硬度

JIS K 5401 に準拠して、1 mm の試験片を用いて、23℃にて測定した。

熱変形温度 (HDT)

ASTM D 648 (4.6 kg/cm²) に準拠して、厚さ 3 mm
10 のプレスシートにて測定した。

比較例 7

実施例 42 において、ジブロック共重合体 (PP-O-PMMA) に代えて、ポリプロピレン (MFR (230℃) = 20 g/10 分、分子量：20 万、 $m_{mmmm} = 0.98$ 、 $M_w/M_n = 4.3$) を
15 用いたこと以外は、実施例 42 と同様にして、試験を行った。結果を表 8 に示す。

表 8

	実施例 42	比較例 7
試料	ジブロック共重合体 (PP-0-PMMA)	ポリプロピレン
FM (MPa)	2500	1800
HR (M-scale)	55	35
鉛筆硬度	2H	HB
HDT (℃)	138	123

表 8 からわかるとおり、ジブロック共重合体（P P - O - P M M A）を用いたハウジングは、硬度、剛性、耐熱性に優れている。さらにブロック共重合体は無機充填材との親和性にも優れている。

実施例 4 3

5 [触媒の予備活性化]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、（N-t-ブチルアミド）（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）ジメチルシランチタンジクロライド（チタン原子換算で 0.023 mmol）を導入し、これにトリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレート（ホウ素原子換算で 0.69 mmol）のトルエン溶液を加えた。これに
10 適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、チタン濃度が 0.00046 mmol/ml の触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブに、750 ml の精製ヘプタンと、35 ml の精製 1-オクテンを装入し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60℃ とし、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol および上記で調製した予備活性化触媒（チタン原子換算で 0.00075 mmol）を添加した。その後エチレンを導入し、全圧 0.9 MPa として重合を開始した。その後はエチレンのみを供給した。重合中に温度の急激な
15 上昇を抑制するため、エチレン供給を一旦止め、温度を 70℃ 程度まで下げる操作を 2 回行った。全圧が 0.5 MPa から 0.9 MPa の範囲で、温度が 70℃ から 85℃ の範囲で、重合を 6 分間行った。その後、イソプロパノールを添加して重合反応を停止した。脱圧後、
20

ポリマー含有溶液を取り出して4リットルのメタノール中に移し、十分間攪拌した。このメタノール中の固体部をろ過により採取し、メタノールで洗浄した後、窒素流通下、120℃、500 mmHgで12時間乾燥した。

- 5 以上のようにして得られたエチレン・オクテン共重合体（EOR）は66.0 gであり、活性は880 kg/mmole-Zr・hであった。

IR分析の結果、この共重合体のオクテン含量は12.6モル%であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していることを確認した。

- 10 Mwは132,400であった。

[ポリマー末端の変換]

- アルゴンを満たしたドライボックス中、100 mlの脱気乾燥したテトラヒドロフラン（THF）で懸濁させた前記末端不飽和ポリマー（Mw=132,400）20 gを、磁気攪拌子を備えたガラス
- 15 フラスコに入れ、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン（9-BBN）のTHF溶液（0.5 M）2.2 mlを加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した。その後得られた溶液を濾過し、脱気乾燥したイソプロピルアルコール（IPA）で洗浄し、その後減圧乾燥した。
- 20 得られたポリマーのうち10 gを、脱気乾燥したTHF 25 mlに加えた。このTHF溶液に、室温、窒素雰囲気下で、1 mlの水に溶解させた0.2 gのNaOHと0.3 mlのメタノールとを加えた。次いで0.8 mlの30% H₂O₂を0℃で滴下した。この溶液を40℃で6時間攪拌し、反応させた後、メタノール溶液2リットル中

にこの反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを100mlのメタノールで2時間還流させた後、50℃で8時間減圧下で乾燥した。IR分析の結果、ポリマー末端は、水酸基で修飾され、不飽和結合が存在しないことを確認した。

5 [エチレンオキシド重合]

前記の末端水酸基含有ポリマー (EOR-OH) 713gと、EP0791600号公報第32頁に記載された方法によって合成したテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシド { [(Me₂N)₃P=N]₄P⁺OH⁻ } 31.0mgとを、温度測定管、圧力計、攪拌装置及びエチレンオキシド導入管を装備した実容積1500mlのオートクレーブに仕込んだ。その後、反応容器内を乾燥窒素で置換し、内容物を125℃まで昇温して、反応時の圧力が0.5MPa (絶対圧) 前後を保つように、エチレンオキシド30gを間欠的に供給しながら同温度で12時間反応させた。その後、残留する未反応のエチレンオキシドを減圧下で留去して、ジブロック重合体738gを得た。

得られたジブロック共重合体は、EOR-O-ポリエチレングリコールジブロック共重合体 (EOR-O-PEG) であり、MFR (230℃) が1.1g/10分であり、エチレン・オクテン共重合セグメント分子量が132,400であり、エチレン・オクテン共重合セグメント中のオクテン含量が12.6mol%であり、ポリエチレングリコールセグメント分子量が5000であった。なお、ポリエチレングリコールセグメント (PEG) の重量平均分子量 (M_w²) は、下記式により算出した。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : E O R 部の M_w

M_w^2 : P E G 部の M_w

5 W^1 : 重合に使用した E O R - O H の重量

W^2 : 得られたジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 4 4

[触媒成分の予備活性化処理]

10 メチルアルミノキサンとジフェニルシリレンビス (2, 7-ジメチル-
4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリドをトルエン中、
ジルコニウム濃度が 0 . 0 0 0 1 1 m m o l / リットルかつアルミニ
ウムとジルコニウムのモル比が 3 5 0 となる割合で混合し (必要に
15 応じて適当量のトルエンを添加)、1 5 分間攪拌して予備活性化処
理を行った。

[重合]

十分に窒素置換した内容積 5 0 0 m l のガラス製反応器に精製ト
ルエン 4 0 0 m l を装入し、プロピレンを毎時 1 0 0 リットルの割
合で流通させ、毎分 6 0 0 回転で攪拌しながら 4 5 °C で 1 0 分間保
20 持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子
換算で 1 9 . 4 m g を装入した。さらに、上記の予備活性化処理を施
した触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0 . 3 6 m g 装入し、5 0 °C
に昇温した。5 0 °C、常圧で 2 0 分間重合を行った後、少量のイソ
プロパノールを添加して重合を停止した。重合終了後、希塩酸のメ

- タノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。さらにメタノールで洗浄を 2 回行った後、得られたポリマーを 80 °C で一晩減圧下で乾燥した。得られたポリプロピレンは 21.8 g であり、触媒活性は 16.4 kg / mmol-Zr · h であった。
- 5 DSC で測定した融点 (T_m) は 149.1 °C であり、GPC で測定した M_w は 106,000 であった。IR 分析の結果、ポリマー末端に不飽和結合が存在することを確認した。

[ヒドロホウ素化]

- アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー (M_w = 106000) 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 3.0 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55 °C で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン (PP-B) を得た。
- 10
15

[St / MAH 共重合]

- 密閉したフラスコに前記の PP-B 20 g を入れ、乾燥スチレン (St) 10 g、無水マレイン酸 (MAH) 10 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.9 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて 45 °C で 5 時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24 時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分として PP-O-スチレン・無水マレイン酸共重合体 (P(St/MAH)) ブロック共重合体を得た。
- 20

得られたジブロック共重合体（PP-O-P（St/MAH））は、MFR（230℃）が150g/10分であり、ポリプロピレンセグメント分子量が10万であり、 M_w/M_n が2.2であり、P（St/MAH）セグメントの分子量が5000であり、MAH含量が0.3重量%であった。得られたブロック共重合体のP（St/MAH）部の重量平均分子量（ M_w^2 ）5,000は、下記式により算出した。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : PP部の M_w

10 M_w^2 : P（St/MAH）部の M_w

W^1 : St/MAH共重合に使用したPP-Bの重量

W^2 : 得られたジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

<不織布の物性評価方法>

15 下記実施例45、46、比較例8で得られた不織布の物性評価は、次の方法により行った。

引張試験特性

JIS L1906に準拠し、幅25mmの試験片を、引張試験機を用いて、室温下グリップ間隔100mm、引張速度100mm/分
20 分で測定した。各伸長率における荷重、および破断したときの最大強度、最大伸度を求めた。

伸長時の残留歪

幅25mmの試験片を、引張試験と同様に、グリップ間隔100mmで引張試験機に保持し、室温下、引張速度100mm/分で伸

長率 50 % または 100 % まで伸長させた後、同じ速度で戻し、応力が 0 となったときの伸び率を残留歪として求めた。

層間接着強度

- 幅 25 mm の短冊状に切り取った不織布積層体の端から長手方向
- 5 に一部分を予め不織布層とフィルム層に剥離しておき、その剥離した両端を試験機（イソテスコ社製 MODEL 2005 型）の治具にチャック間距離 50 mm となるように装着して T 字状態にし、180 度剥離、剥離速度 100 mm / 分の条件で剥離して各層間の剥離強度を求めそれを層間接着強度とした。

10 透湿度

J I S Z 0 2 0 8 のカップ法に準じて行った。温度 40 °C、相対湿度 90 % の雰囲気から、透湿面積 25 cm² 以上のサンプルを通して 24 時間で透過する水蒸気の質量を測定しサンプル 1 m² 当たりに換算した。なお、水蒸気透過側の雰囲気は吸湿剤で乾燥状態にした。

15 耐水圧

- J I S L 1 0 7 2 A 法（低水圧法）に準じて行った。約 15 × 15 cm の試験片を 4 枚ずつ採取し、耐水度試験装置（テスター産業（株）製）に試験片の表面が水に当てられるように取り付け、常温水が入れられた水準装置を 60 ± 3 cm / 分または 10 ± 0.5 cm / 分の速さで上昇させて試験片に水圧をかけて試験片の反対側の
- 20 3箇所から水が漏れたときの水位を測定し、その時の圧力から耐水圧を求めた。

実施例 4 5

[スパンボンド不織布の製造]

密度が 0.90 g/cm^3 、MFR (ASTM D 1238 に準拠し 230°C 、荷重 2.16 kg で測定) が 50 g/10 分 、エチレン含量が 4.7 mol\% のプロピレン・エチレンランダム共重合体と、密度が 0.948 g/cm^3 、MFR (ASTM D 1238 に準拠し 190°C 荷重 2.16 kg で測定) が 30 g/10 分 、1-ブテン含量が 4.0 mol\% のエチレン・1-ブテンランダム共重合体とを用いて複合溶融紡糸を行い、芯部がプロピレン・エチレンランダム共重合体、鞘部がエチレン・1-ブテンランダム共重合体 (芯部：鞘部の重量比 = $1:4$) の同芯鞘型複合繊維を捕集面上に堆積させ目付量が 18 g/m^2 であるスパンボンド不織布 (構成繊維の繊度 2.7 d 、引張強度 (MD) = 1500 g/25 mm 、引張強度 (CD) = 500 g/25 mm) を製造した。

[接着性樹脂からなる多孔質材としての不織布層の形成]

接着性樹脂として、タフマー A (商品名、三井化学 (株) 製) と、
ミラソン 11P (商品名、三井・デユボンポリケミカル (株) 製) の重量比 $92/8$ によるブレンド樹脂のマレイン酸による変性物 (MFR (ASTM D 1238 に準拠、温度 190°C 、荷重 2.16 kg で測定) が 28 g/10 分 、酸変性量 0.1 重量\%) 100 重量部 に、粘着剤としてアルコン P 125 (商品名、荒川化学 (株) 製) 15 重量部 を混合したものを押出機で熔融し、メルトブローン紡糸用ノズルから吐出するとともにノズル出口において加熱空気を吹き付け、上記で得られたスパンボンド不織布の上に、この接着性樹脂のメルトブローン繊維を直接堆積させ、目付量が 5 g/m^2 のメルトブローン不織布の層とスパンボンド不織布の積層体からなるシ

ートを得た。

[押出ラミネーション]

実施例 4 3 で得られたジブロック共重合体 (E O R - O - P E
G) を、押出機 (成形温度パターン 1 7 0 °C / 2 0 0 °C / 2 0
5 0 °C) で押出してフィルム用ダイ (温度 2 2 0 °C) から目付量が 3
0 g / m² のジブロック共重合体のフィルムを成形した。一方、上記
で得られたメルトブローン不織布の層とスパンボンド不織布の積層
体からなるシートを 5 0 m / 分で繰り出し、このシートを 3 0 W /
m² でコロナ放電処理した後、このシートをニップロール (エンボス
10 ロール、エンボス面積率 7 %)、チルロール間に導き、ジブロック
共重合体のフィルムと、メルトブローン不織布の層とスパンボンド
不織布の積層体からなるシートのラミネーションを行い、不織布積
層体を得た。ロール条件は、温度 3 0 °C、速度 5 0 m / 分、エッジ
線圧 4 0 k g / c m である。

- 15 層間接着強度 : 5 0 0 g / inch
透湿度 : 1 5 0 0 g / c m² · d a y
耐水圧 : > 2 0 0 0 m m A q

実施例 4 6

[エレクトレットの調製]

- 20 以下エレクトレットの調整を、図 2 を参照しながら説明する。図
2 において、1 は測定室、2 は試料、3 はビスマス電極、4 は支持
電極、5 はグリッド電極、6 は温度記録計、7 は切換スイッチ、8
は電位計、9 は電流計、1 0、1 1 は記録計である。

[試料調製]

実施例 4 4 で得られたジブロック共重合体 (P P - O - P (St/MAH)) をプレス成形し、厚さ 30 μ m のフィルムを得た。このフィルムから直径 25 mm の円形試料を切り出し、片面に電極としてビスマス金属の薄膜を蒸着した。

5 [帯電方法]

次に、図 2 に示す測定装置の測定室 1 に上記の試料 2 (ジブロック共重合体 (P P - O - P (St/MAH))) を装着し、3 分間、大気圧、室温中でコロナ帯電を行った。このときビスマス電極 3 を付けていないフィルム面上約 2 mm の位置におかれたグリッド電極 5 に印加するグリッド電圧 (500 V) により、試料 2 に帯電する電荷量 (表面電位として表わす) を制御した。

[表面電位減衰の測定]

次に、荷電した上記の試料 2 を、図 2 の測定室 1 に装着したまま、切換スイッチ 7 を電位計 8 に接続し、表面電位を室温、大気雰囲気下で測定した。用いた電位計 8 は、アドバンテスト社製の振動容量型電位計 (TR-8411) である。表面電位減衰の結果を図 3 に示す。

[熱誘起電流スペクトル (TSC) の測定]

次に、切換スイッチ 7 を電流計 9 に切換え、表面電位測定後の試料を用いて毎分約 3 $^{\circ}$ C の昇温速度で室温から試料が融解する温度付近まで昇温し、コンタクトレス法により TSC を測定した。電流計 9 は、KEITHLEY 社製の微小電流計 (614 エレクトロメーター) である。TSC スペクトルを図 4 に、ピーク温度および強度比を表 9 に示す。

以上の結果より実施例 4 4 で得られたジブロック共重合体を含む

試料は電荷保持性能を有することが確認できた。

比較例 8

チーグラ－触媒を用いて高圧法で製造した低密度ポリエチレン
(MFR = 3 g / 10 分、融点 = 111℃、密度 = 0.920 g / cm³) を用いて実施例 46 と同様にして、表面電位減衰、TSC を測定
した。表面電位減衰の結果を図 3 に、TSC スペクトルを図 5 に、
ピーク温度を表 9 に示す。

表 9

	試料樹脂	TSC スペクトルのピーク温度			ピーク強度比 P1 / P2
		P1	P2	P3	
実施例 46	ジブロック共重合体	55	68	152	1.08
比較例 8	低密度ポリエチレン	39	—	—	—

実施例 47

[触媒溶液の調製]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、ビス (1,3-ジメチルシクロ
ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド 10.0 mg を秤量し、こ
れにメチルアルミノキサンのトルエン溶液をアルミニウム原子換算
で 17.2 mmol となるように加え、23℃で15分間超音波照射
を行った。次いで適当量のトルエンを添加して全体を 50 ml とし、
これを触媒溶液とした。

[エチレン／ノルボルネン共重合]

十分に窒素置換した内容積 1 リットルのステンレス製オートクレ
ープに、室温、窒素雰囲気下でノルボルネンを 20 g 含むシクロヘ

- キサン溶液 600 ml を装入した。次いで、トリイソブチルアルミニウム 0.6 mmol を添加し、系内をエチレンで置換した。エチレンで加圧し、さらに昇温し、系内の温度を 70℃、全圧を 0.7 MPa とした。そこで上記触媒溶液 12.8 ml を反応器内へ加圧窒素を用いて圧入し、重合を開始した。重合開始後はエチレンのみを供給し、全圧 0.7 MPa、70℃ で 5 分間重合を行った。重合開始から 5 分後、イソブパノール (IPA) 5 ml を加圧窒素を用いて反応器内へ圧入して、重合反応を停止させた。脱圧後ポリマー溶液を取り出し、水 1 リットルに対し濃塩酸 5 ml を添加した水溶液と該ポリマー溶液とを、1 : 1 の割合でホモミキサーを用いて強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後水相を分離除去し、さらに水洗を 2 回行って重合液相を精製分離した。次いで精製分離した重合液を 3 倍量のアセトンと強撹拌下で接触させ、共重合体を析出させた後、固体部 (共重合体) をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらにポリマー中に残存する未反応のノルボルネンを抽出するため、この固体部を 40 g / リットルとなるようにアセトン中に投入して、抽出操作を 60℃ で 2 時間行った。抽出処理後、固体部をろ過により採取し、窒素流通下、130℃、350 mmHg で 12 時間減圧乾燥した。
- このようにして得られたエチレン・ノルボルネンランダム共重合体 (P (Et/NBR)) の収量は 25.7 g であった。したがって触媒活性は 41.8 kg / mmol-Zr · hr であった。IR 分析の結果、ノルボルネン含量は 8.5 モル % であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。また、GPC 測定の結果、Mw は 140,000

であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー ($M_w = 140,000$) 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラ
 5 ビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) の THF 溶液 (0.5 M) 2.3 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・ノルボルネン共重合体 (P (Et
 10 /NBR) - B) を得た。

[メタクリル酸メチル重合]

密閉したフラスコに上記 P (Et/NBR) - B 20 g を入れ、乾燥メタクリル酸メチル (MMA) 11.0 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.5 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続
 15 いて室温で4時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取し、不溶成分として P (Et/NBR) - O - ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (P (Et/NBR) - O - P MMA) を得た。

20 このジブロック共重合体の下記式により算出したポリメタクリル酸メチル (P MMA) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は10,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : P (Et/NBR) 部の M_w

M_w^2 : P M M A 部の M_w

W^1 : M M A 重合に使用した P (Et/NBR) - B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

5 をそれぞれ示す。

実施例 4 8

[触媒溶液の調製]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、(N-t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタンジクロ
10 ライドをチタン原子換算で 0.023 mmol となるように秤量し、
これにトリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレ
ートのトルエン溶液をホウ素原子換算で 0.14 mmol となるよう
に加えた。これに適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、
チタン濃度が 0.00046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

15 [オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレ
ープに、精製ヘプタン 750 ml と精製 1-オクテン 25 ml を装入
し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60℃ とし、トリイ
ソブチルアルミニウム 0.375 mmol および上記触媒溶液を、チ
20 タン原子換算で 0.00075 mmol 添加した。その後エチレンを
導入し、全圧 0.9 MPa とし、重合を開始した。その後はエチレン
のみを供給した。全圧を 0.9 MPa、温度を 70℃ に保って 20 分
間重合した。所定時間経過したところでイソプロパノールを添加し
て反応を停止した。脱圧後ポリマー溶液を取り出して 4 リットルの

メタノール中に移し、十分攪拌した。固体部を濾過により採取し、メタノールで洗浄した後、窒素流通下、 120°C 、 500 mmHg で12時間乾燥した。

以上のようにして得られたエチレン・オクテンランダム共重合体
5 は 37.4 g であり、活性は $150\text{ kg/mol-Zr}\cdot\text{h}$ であった。このエチレン・オクテンランダム共重合体（EOR）のIR分析の結果、1-オクテン含量は $9.3\text{ mol}\%$ であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。また 135°C 、デカリン中で測定した $[\eta]$ は 2.30 dl/g であり、 M_w は $205,400$ であった。

10 〔ヒドロホウ素化〕

アルゴンを満たしたドライボックス中、 100 ml の脱気乾燥THFで懸濁させた前記末端に不飽和結合を有するEOR 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBNのTHF溶液（ 0.5 M ） 1.6 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、
15 55°C で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・オクテンランダム共重合体（EOR-B）を得た。

〔MMA重合〕

密閉したフラスコに前記のEOR-B 20 g を入れ、乾燥MMA
20 7.5 g 、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、 1.0 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で4時間攪拌した後、 100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取し、不溶成分とし

て E O R - O - ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (E O R - O - P M M A) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出した P M M A 部の重量平均分子量 (M_w^2) は 1 0, 0 0 0 であった。

$$5 \quad M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : E O R 部の M_w

M_w^2 : P M M A 部の M_w

W^1 : M M A 重合に使用した E O R - B の重量

10 W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 4 9

[触媒溶液の調製]

メチルアルミノキサンとジメチルシリレンビス (2-*i*-ブチル-4-ナ
15 フチルインデニル) ジルコニウムジクロリドをトルエン中、ジルコニウム濃度が 0 . 0 0 0 1 1 m m o l / リットルかつアルミニウムとジルコニウムのモル比 (A l / Z r) が 3 5 0 となる割合で混合し (必要に応じて適当量のトルエンを添加した。)、1 5 分間攪拌して予備活性化処理を行い、触媒溶液を調製した。

20 [重合]

十分に窒素置換した内容積 5 0 0 m l のガラス製反応器に精製トルエン 4 0 0 m l を装入し、プロピレンを毎時 1 0 0 リットルの割合で流通させ、毎分 6 0 0 回転で攪拌しながら 4 5 °C で 1 0 分間保持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子

換算で 9.71 mg を装入した。さらに、上記触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0.18 mg 装入した。50℃、常圧で 5 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加して重合を停止した。重合終了後、希塩酸のメタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入して
5 ポリマーを析出させた。さらにメタノールで洗浄を 2 回行った後、得られたポリマーを 80℃で一晩減圧下で乾燥した。

得られたポリプロピレン (PP) は 11.0 g であり、触媒活性は 66.0 kg / mmol - Zr · hr であった。DSC で測定した融点 (Tm) は 157.6℃であり、GPC で測定した Mw は 220,000 であった。IR 分析の結果、ポリマー末端に不飽和結合が存在することを確認した。融点 (Tm) は、DSC の吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を Tm とした。測定は、試料をアルミパンに詰め、100℃ / 分で 200℃まで昇温し、200℃で 5 分間保持したのち、10℃ / 分で -150℃まで降温し、次いで 10℃ / 分
10
15 で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端に不飽和結合を有するポリプロピレン 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN
20 の THF 溶液 (0.5 M) 1.5 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄し減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン (PP-B) を得た。

[MMA 重合]

密閉したフラスコに前記 P P - B 20 g を入れ、乾燥 MMA 7.0 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、0.9 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で4時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取し、不溶成分として P P - O - P MMA) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出した P MMA 部の重量平均分子量 (M_w^2) は 10,000 であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : P P 部の M_w

M_w^2 : P MMA 部の M_w

15 W_1 : MMA 重合に使用した P P - B の重量

W_2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

なお下記実施例 50 ~ 53 において、各物性は以下のようにして測定した。

20 ロックウェル硬度 (HR)

ASTM D 785 に準拠して、厚さ 2 mm × 縦 120 mm × 横 130 mm の角板を用いて測定した。

曲げ弾性率 (FM)

ASTM D 790 に準拠して、厚さ 1 / 8 インチの試験片を用い

て、スパン間 5 1 m m、曲げ速度 2 0 m m / 分の条件下で測定した。

熱変形温度 (H D T)

A S T M D 6 4 8 (4 . 6 k g / c m²) に準拠して、厚さ 1 / 4 インチの試験片を用いて測定した。

5 接着性試験

J I S K 6 2 5 6 に準拠して試験した。

粘弾性 (T a n δ)

2 m m 厚のシートを作成し、レオメトリック社製の粘弾性試験 (型式 R D S - 2) を用いて、測定温度 2 5 ℃、周波数 1 0 H z および歪み率 1 % の条件で行い、損失正接を測定した。

耐傷付き性

フィルムを 2 3 ℃にて、爪で引っ掻いた後の外観を以下のようにして評価した。

○ : 傷がほとんどついていない

15 △ : 傷が付いているが目立たない

× : 傷が付いて目立つ。

外観

ウエルド部の厚みむらを目視にて観察し、次の基準で評価した。

◎ : 厚みむらがない

20 ○ : 厚みむらがほとんどない

△ : 厚みむらが若干目立つ

× : 厚みむらがかなり目立つ

印刷性

試験片の表面にインキ (大阪印刷インキ製造 (株) 製、商品名 :

N R X) を塗布し、該印刷面に市販のセロハンテープ〔ニチバン(株)製、商品名：セロテープ、幅 25 mm〕を 50 mm の長さで貼付し、それを剥離し以下の基準で評価した。

印刷性良好：試料フィルムからインキが剥離しない

- 5 印刷性不良：試料フィルムからインキが剥離してセロテープ側に付着する

実施例 50

- 実施例 47 で得られたジブロック共重合体 (P (Et/NBR) - O - P MMA) を 30 mm ϕ の 1 軸押出機を用いて、ダイス温度 230 $^{\circ}$ C、
10 ロール温度 40 $^{\circ}$ C、引き取り速度 5 m/min で、吐出量を変化させることにより所望の厚みのキャストフィルムを得た。このフィルムの耐傷付き性は○であり、粘弾性 ($\tan \delta$) は 0.17 であった。

実施例 51

- 実施例 48 で得られたジブロック共重合体 (EOR - O - P MMA)
15 A) を 100 重量部、ジクミルパーオキサイドを 0.7 重量部、アゾジカルボンアミド (商品名：ビニホール SE #30：永和化成工業(株)製) を 10 重量部の比率で、内部混練機 (商品名：ラボプラストミル) を用いて 140 $^{\circ}$ C で 5 分混練した後、熱プレスを用いて 160 $^{\circ}$ C で 15 分架橋して、比重が 0.086 の発泡体を得た。

- 20 この発泡体にプライマー (商品名：ユニストール P802、三井化学(株)製)、ウレタン系接着剤 (商品名：ボンドエース W-01、DONG SUNG CHEMICAL 製) それぞれを塗布、乾燥後、軟質ポリ塩化ビニル (商品名：ビニクロン SI-2000、プラス・テク(株)製) の 3 mm シートと接着した結果、発泡体が基材破壊した。

実施例 5 2

実施例 3 0 で得られたジブロック共重合体 (H D P E - O - P M M A) を、ブロー成形機で 1 8 0 ℃、金型水冷にてブロー成形して内容積 2 0 0 m l のボトルを成形した。この成形体の外観は◎であり、傷付き性は○であり、印刷性は良好であった。

実施例 5 3

実施例 4 9 で得られたジブロック共重合体 (P P - O - P M M A) を 5 5 t 射出成形機 (東芝機械 (株) 製 IS55EPN) を用いて、シリンダー温度 2 0 0 ℃、金型温度 4 0 ℃にて成形した。得られた成形体の曲げ弾性率 (F M) は 1 3 5 0 M P a であり、硬度 (H R) は 9 5 であり、熱変形温度は 1 0 5 ℃であった。

また塗装性を評価するため厚さ 2 m m の射出成形平板を用い、該平板の表面を家庭用洗剤 (花王 (株) 製、商品名：ママレモン) で洗浄し水洗、乾燥 (8 0 ℃、1 0 分) 後、プライマー (日本ビーケミカル社製、商品名：R B 1 5 0) を約 1 0 μ m の厚みで塗布、乾燥 (8 0 ℃、1 0 分) し、その後、2 液ウレタン塗料メタリック (日本ビーケミカル社製、商品名：R 2 1 2)、その上に 2 液ウレタン塗料クリヤー (日本ビーケミカル社製、商品名：R 2 1 3) をそれぞれ 2 0、5 0 μ m 程度塗布し乾燥 (8 0 ℃、4 5 分) した。

20 塗装された試料に片刃カミソリを用い、塗装済み試験片の表面に直交する縦横 1 1 本ずつの平行線を 2 m m 間隔で引いて碁盤目を 1 0 0 個作った。その上にセロハン粘着テープ (J I S Z 1 5 2 2) を充分圧着し、上方に一気に引き剥がし、碁盤目で囲まれた部分の状態を観察した結果、剥離した箇所はなかった。

実施例 5 4

[触媒溶液の調製]

メチルアルミノキサンと rac-ジメチルシリレンビス (2-エチル-4-
ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリドとをトルエン中で、
5 ジルコニウム濃度が $0.00011 \text{ mmol} / \text{リットル}$ かつアルミニウムとジルコニウムとのモル比 (Al / Zr) が 350 となる割合で混合し (必要に応じて適当量のトルエンを添加した。)、15 分間攪拌して予備活性化処理を行い、触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

10 十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に精製トルエン 250 ml を装入し、エチレンを毎時 80 リットル 、プロピレンを毎時 120 リットル の割合で流通させ、磁気攪拌子を用い毎分 600 回転で攪拌しながら 45°C で 10 分間保持した。次いで、反応器にトリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 6.7 mg 装入した。さらに、上記触媒溶液をジルコニウム原子換算で
15 0.045 mg (0.0005 mmol) 装入した。 50°C 、常圧で 20 分間重合した後、少量のイソプロパノール (IPA) を添加して重合を停止した。重合終了後、希塩酸のメタノール溶液 2 リットル 中に反応液を投入してポリマーを析出させた。析出したポリマー
20 をメタノールで 2 回洗浄した後、得られたポリマーを 130°C で一晚減圧下で乾燥した。

得られたエチレン・プロピレンランダム共重合体 (EPR) は 28.8 g であり、触媒活性は $172.8 \text{ kg} / \text{mmol} - \text{Zr} \cdot \text{hr}$ であった。IR 分析から求めたエチレン含量は $81.7 \text{ モル}\%$ であり、

ポリマー末端に不飽和結合が存在していた。M_wは55,000であった。

〔ヒドロホウ素化〕

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 mlの脱気乾燥
5 THFで懸濁させた前記EPR 20 gを、磁気攪拌子を備えたガラス
フラスコに入れ、さらに9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン(9-BBN)
のTHF溶液(0.5モル)5.8 mlを加えた。このスラリー
をドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、得られ
た濾物を脱気乾燥IPAで洗浄した後減圧乾燥することで、末端に
10 ホウ素を有するEPR(EPR-B)を得た。

〔ヒドロキシ化〕

前記EPR-B 10 gを脱気乾燥THF 50 mlで懸濁させ、窒
素雰囲気下、0.5 gのNaOHを含有する水溶液2.3 mlとメタ
ノール0.6 mlとを加えた。この懸濁液を0℃に冷却して、H₂O₂
15 (30%)水溶液1.8 mlを滴下し、40℃で6時間反応させた後、
メタノール100 mlを加えて反応を停止した。得られたポリマー
を濾別し、得られた濾物を100 mlのメタノール中で2時間加熱
還流させた後、再び濾別した。得られた濾物を50℃で8時間減圧
乾燥させて、末端にOH基を含有するEPR(EPR-OH)を得
20 た。

〔ラクチド重合〕

前記EPR-OH 3.5 gをドライボックス中、乾燥トルエンで
懸濁させた。これに過剰のn-ブチルリチウムを加え、12時間攪拌
した後、濾過およびトルエン洗浄を繰り返して末端にリチウムオキ

シドを有する E P R を得た。この末端にリチウムオキシドを有する E P R をトルエンで懸濁させ、3 当量のジエチルアルミニウムクロリドを加えて 1 2 時間反応させることにより末端にアルミニウムオキシドを有する E P R (E P R - O A l E t₂) を得た。この E P R - O A l E t₂ をトルエンおよびヘキサンで洗浄し、濾過した後、トルエン 8 0 m l で再懸濁させ、精製ラクチド 1 5 6 . 2 g を加えて室温で 6 4 時間反応させた。メタノール 1 0 0 m l を加えて反応を停止した後、酸性メタノール中でポリマーを析出させ、ソックスレー抽出器を用いて不要部をアセトンで抽出除去することにより、エチレン・プロピレンランダム共重合体 - O - ポリラクチドジブロック共重合体 (E P R - O - P L a) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したのポリラクチド部の重量平均分子量 (M_w²) は 1 5 0 , 0 0 0 であった。

$$M w^2 = M w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w¹ : E P R 部の M_w

M_w² : P L a 部の M_w

W¹ : ラクチド重合に使用した E P R - O A l E t₂ の重量

W² : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 5 5

[触媒溶液の調製]

メチルアルミノキサンとジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドとをトルエン中、ジルコニウム濃度が 0 . 0 0

0.1 mmol / リットルかつアルミニウムとジルコニウムのモル比 (Al / Zr) が 350 となる割合で混合し (必要に応じて適量のトルエンを添加した。)、15 分間攪拌して予備活性化処理を行い、触媒溶液を調製した。

5 [重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブに、精製ヘプタン 750 ml を装入し、系内をプロピレンで置換した。次いで系内を 40 °C とし、トリイソブチルアルミニウム 0.263 mmol および上記触媒溶液を、ジルコニウム原子換算で 0.00050 mmol 添加した。その後プロピレンで加圧しながら昇温した。全圧 0.8 MPa、温度 70 °C となった時点を重合開始とし、この圧力、温度を保ちながら 30 分間重合した。30 分後、プロピレンの供給を停止して重合反応を終了した。脱圧、冷却後スラリーを取り出し、固体部をろ過により採取し、窒素流通下、80 °C、500 mmHg で 12 時間減圧乾燥した。

以上のようにして得られたポリプロピレン (PP) は 39.8 g であり、活性は 161 kg / mmol - Zr · hr であった。このポリプロピレンの GPC で測定した Mw は 69,000 であった。また、DSC で測定した融点 (Tm) は 139.1 °C であり、¹³C-NMR で測定したメソペンタド分率 (mmmm) は 90.8 % であった。IR 分析の結果、ポリマー末端に不飽和結合が存在することを確認した。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥し

た T H F で懸濁させた前記の末端不飽和ポリプロピレン 20 g を、
磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-B B N の T H F 溶液
(0.5 モル) 4.6 m l を加えた。このスラリーをドライボックス
中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 I P A で洗浄し
5 た後、減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン
(P P - B) を得た。

[ヒドロキシ化]

前記 P P - B 10 g を脱気乾燥 T H F 50 m l で懸濁させ、窒素
雰囲気下、0.4 g の N a O H を含有する水溶液 1.8 m l とメタノール
10 ール 0.5 m l とを加えた。この懸濁液を 0℃に冷却して、H₂O₂
(30%) 水溶液 1.5 m l を滴下し、40℃で6時間反応させた後、
メタノール 100 m l を加えて反応を停止した。得られたポリマー
を濾別し、得られた濾物を 100 m l のメタノール中で2時間加熱
還流させた後、再び濾別した。得られた濾物を 50℃で8時間減圧
15 乾燥させて、末端に O H 基を含有する P P (P P - O H) を得た。

[ラクチド重合]

前記 P P - O H 3.5 g をドライボックス中、乾燥トルエンで懸
濁させた。これに過剰の n-ブチルリチウムを加え、12時間攪拌し
た後、濾過およびトルエン洗浄を繰り返して末端にリチウムオキシ
20 ドを有する P P を得た。この末端にリチウムオキシドを有する P P
をトルエンで懸濁させ、3当量のジエチルアルミニウムクロリドを
加えて12時間反応させることにより末端にアルミニウムオキシド
を有する P P (P P - O A l E t₂) を得た。この P P - O A l E t₂
をトルエンおよびヘキサンで洗浄し、濾過した後、得られた濾物を

トルエン 80 ml で再懸濁させ、精製ラクチド 124.1 g を加えて室温で 64 時間反応させた。メタノール 100 ml を加えて反応を停止した後、酸性メタノール中でポリマーを析出させ、ソックスレー抽出器を用いて不要部をアセトンで抽出除去することにより、ポリプロピレン- α -ポリラクチドジブロック共重合体 (PP- α -PLa) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したポリラクチド部の重量平均分子量 (Mw_2) は 150,000 であった。

$$Mw_2 = Mw_1 \cdot (W_2 - W_1) / W_1$$

10 上記式において

Mw_1 : PP 部の Mw

Mw_2 : PLa 部の Mw

W_1 : ラクチド重合に使用した PP-OA1Et₂ の重量

W_2 : ジブロック共重合体の収量

15 をそれぞれ示す。

実施例 56

[触媒溶液の調製]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、ビス (ペンタメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムをジルコニウム原子が 0.23 mmol となるように秤量し、これにトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランのトルエン溶液をホウ素原子が 0.92 mmol となるように加えた。これに適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、ジルコニウム濃度が 0.0046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に精製トルエン 225 ml を装入し、エチレンを毎時 200 リットルの割合で流通させ、磁気攪拌子を用い毎分 600 回転で攪拌しながら 45℃ で 10 分間保持した。次いで、反応器にトリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 7.5 mmol を装入した。さらに、9-BBN を 3 mmol、次いで上記触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0.075 mmol 装入した。50℃、常圧で 5 分間重合を行った後、少量の無水メタノールを添加して重合を停止した。重合終了後、無水 THF で洗浄し、得られたポリマーを 50℃で一晩減圧下で乾燥した。得られたポリエチレンは 5.1 g であり、触媒活性は 816 g/mol-Zr·hr であった。

[分子量とポリマー末端の確認]

得られたポリエチレンのうち、1.0 g を 25 ml の無水 THF 中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下、0.2 g の NaOH を含有する水溶液 1 ml とメタノール 0.25 ml とを加えた。次いで 0.8 ml の 30% H_2O_2 を 0℃ で滴下した。これを 40℃ で 6 時間反応させた後、メタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを 50 ml のメタノールで 2 時間還流させた後、50℃ で 8 時間減圧下で乾燥した。GPC 分析から求めた Mw は 52,400 であった。また、IR 分析から、ポリマー末端が水酸基で修飾され、不飽和結合が無いことを確認したので、前記ポリエチレンの末端はホウ素で修飾されていると判断できた。

[ヒドロキシ化]

前記末端にホウ素を有するポリエチレン 20 g を脱気乾燥 T H F 50 m l で懸濁させ、窒素雰囲気下、0.5 g の N a O H を含有する水溶液 2.4 m l とメタノール 0.6 m l とを加えた。この懸濁液を 0℃ に冷却して、H₂O₂ (30%) 水溶液 1.9 m l を滴下し、4
5 0℃ で 6 時間反応させた後、メタノール 100 m l を加えて反応を停止した。得られたポリマーを濾別し、濾物を 100 m l のメタノール中で 2 時間加熱還流させた後、再び濾別した。得られた濾物を 50℃ で 8 時間減圧乾燥させて、末端に O H 基を含有するホモポリエチレン (H D P E - O H) を得た。

10 [カプロラクトン重合]

前記 H D P E - O H 3.5 g をドライボックス中、乾燥トルエンで懸濁させた。これに過剰の n-ブチルリチウムを加え、12 時間攪拌した後、濾過およびトルエン洗浄を繰り返して、末端にリチウムオキシドを有する H D P E を得た。この末端にリチウムオキシドを
15 有する H D P E をトルエンで懸濁させ、3 当量のジエチルアルミニウムクロリドを加えて 12 時間反応させることにより末端にアルミニウムオキシドを有する H D P E (H D P E - O A l E t₂) を得た。この H D P E - O A l E t₂ をトルエンおよびヘキサンで洗浄し、濾過した後、得られた濾物をトルエン 80 m l で再懸濁させ、精製カ
20 プロラクトン 127.2 g を加えて室温で 76 時間反応させた。メタノール 100 m l を加えて反応を停止した後、酸性メタノール中でポリマーを析出させ、析出したポリマーをソックスレー抽出器を用い、不要部をアセトンで抽出除去することにより、ポリエチレン-
O-ポリカプロラクトンジブロック共重合体 (P E - O - P C L)

を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したのポリカプロラクトン（PCL）部の重量平均分子量（ M_w^2 ）は150,000であった。

$$5 \quad M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : HDPE部の M_w

M_w^2 : PCL部の M_w

W^1 : カプロラクトン重合に使用したHDPE-OAlEt₂の重量

10 W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 5.7

実施例 5.4 で得られたジブロック共重合体（EPR-O-PLa）を粉砕し、パウダー化した後、真空乾燥機でよく乾燥させた。

15 この乾燥したジブロック共重合体パウダー100重量部にイルガノックス™1010 を0.1重量部加え、窒素雰囲気下、シリンダ温度200℃、金型温度10℃の条件でダイレクトブロー成形により、容量50ml、重量15gの小型ブロー容器を製造した。

得られた小型ブロー容器について落下試験、透明性および環境崩
20 壊性を評価した。結果を表10に示す。

小型ブロー容器の落下試験は、40mlの水を充填し、密閉した小型ブロー容器を、23℃の温度下に48時間放置した後、23℃で、高さ1mの地点からコンクリート面に落下させ、ボトルが破裂するかしないかを観察した。

小型ブロー容器の透明性は、小型ブロー容器の側面（厚さ約 20 μm ）の H a z e 値で測定した。

小型ブロー容器の環境崩壊性は、小型ブロー容器の側面から長さ 5 c m、幅 1 c m の試料を切り取り、これを温度 58 $^{\circ}\text{C}$ 、水分量 60 重量%の堆肥（成分；籾殻、生ゴミ、鶏糞、尿尿等）中に 3 ヶ月間埋設した後その変化を観察した。

実施例 5 8

実施例 5 4 で得られたジブロック共重合体（E P R - O - P L a）を粉砕し、パウダー化したジブロック共重合体パウダー 10 重量部、ポリ乳酸（B 1）（ポリスチレン換算の $M_w = 150,000$ ）60 重量部、エチレン・プロピレンランダム共重合体（C 1）（190 $^{\circ}\text{C}$ で測定した $MFR = 5.2 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、プロピレン含有量 = 20 モル%）30 重量部をそれぞれ真空乾燥機でよく乾燥させた後、イルガノックスTM1010 を 0.1 重量部加え、20 mm ϕ 二軸押出機にて、窒素雰囲気下、シリンダ温度 200 $^{\circ}\text{C}$ で樹脂を混合し、ペレット化した。得たペレットを真空乾燥機でよく乾燥させた後、実施例 5 7 と同様にしてブロー成形し、得られた小型ブロー容器について落下試験、透明性および環境崩壊性を測定した。結果を表 10 に示す。

20 比較例 9

ポリ乳酸（B 1）を 100 重量部およびイルガノックスTM1010 を 0.1 重量部用いた以外は、実施例 5 7 と同様にして、ブロー成形を行い、得られた小型ブロー容器について落下試験、透明性および環境崩壊性を測定した。結果を表 10 に示す。

比較例 10

ポリ乳酸（B1）67重量部、エチレン・プロピレンランダム共重合体（C1）33重量部およびイルガノックス™1010 0.1重量部を実施例58と同様にして溶融混合しペレット化した後、実施例57と同様にしてブロー成形し、得られた小型ブロー容器について落下試験、透明性および環境崩壊性を測定した。結果を表10に示す。

表 10

	実施例 57	実施例 58	比較例 9	比較例 10
落下試験*	5	5	1	2
透明性 (Haze) (%)	18	55	11	75
環境崩壊性**	○	○	消滅	○

*5回の試行で破裂しなかった個数

**○：手でさわって簡単に壊れる

実施例 59

実施例55で得られたジブロック共重合体（PP-O-PLa）を粉砕し、パウダー化した後、真空乾燥機でよく乾燥させた。この乾燥したジブロック共重合体パウダー 100重量部にイルガノックス™1010 を0.1重量部加え、窒素雰囲気下、シリンダ温度200℃、金型温度10℃の条件で射出成形し、容量約30ml、重量10gのコップを成形した。

得られたコップについて耐熱性および環境崩壊性を評価した。結果を表11に示す。

コップの耐熱性は、コップを23℃の温度下に48時間放置した

後、この容器に温度 70℃のお湯を 20 ml 入れ、23℃の温度下に 1 時間静置し、成形体に変形するか目視で評価した。

コップの環境崩壊性は、コップから切りだした試料片を、実施例 57 と同様に、温度 58℃、水分量 60 重量%の堆肥（成分；籾殻、生ゴミ、鶏糞、尿尿等）中に 3 ヶ月間埋設した後その変化を観察した。

実施例 60

実施例 55 で得られたジブロック共重合体（PP-O-PLa）を粉砕、パウダー化したジブロック共重合体パウダー 10 重量部、ポリ乳酸（B1）60 重量部、プロピレン・エチレンブロック共重合体（C2）（230℃で測定した MFR = 25 g/10 分、デカン可溶部 = 11.5%）30 重量部をそれぞれを真空乾燥機でよく乾燥させた後、イルガノックス™1010 0.1 重量部を加え、20 mm φ 二軸押出機にて、窒素雰囲気下、シリンダ温度 200℃で樹脂を混合し、ペレット化した。得たペレットを真空乾燥機でよく乾燥させた後、実施例 59 と同様にして射出成形し、得られたコップについて耐熱性および環境崩壊性を評価した。結果を表 11 に示す。

比較例 11

ポリ乳酸（B1）を 100 重量部およびイルガノックス™1010 を 0.1 重量部用いた以外は、実施例 59 と同様にして射出成形し、得られたコップについて耐熱性および環境崩壊性を評価した。結果を表 11 に示す。

比較例 12

ポリ乳酸（B1）67 重量部、プロピレン・エチレンブロック共

重合体（C 2） 3 3 重量部およびイルガノックス™1010 0.1 重量部を、実施例 6 0 と同様にして熔融混合しペレット化した後、実施例 5 9 と同様にして射出成形し、得られたコップについて耐熱性および環境崩壊性を評価した。結果を表 1 1 に示す。

5

表 1 1

	実施例 5 9	実施例 6 0	比較例 1 1	比較例 1 2
耐熱性試験*	○	○	×	△
環境崩壊性**	○	○	消滅	○

*変形の程度 ○：全く変形無し

△：若干変形が認められる

×：変形が認められる

**○：手でさわって簡単に壊れる

10

実施例 6 1

実施例 5 6 で得られたジブロッック共重合体（P E - O - P C L）1 0 0 重量部を粉碎し、パウダー化した後、このパウダーにイルガノックス™1010 0.1 重量部をアセトンに溶かしたものをまぶし、よく攪拌し、真空乾燥機で乾燥させた。これを加熱温度 2 0 0 ℃、冷却温度 2 0 ℃の条件でプレス成形して、厚さ 1 0 0 μ m のフィルムを得た。

15

得られたフィルムについて耐熱性および環境崩壊性を評価した。

20 結果を表 1 2 に示す。

フィルムの耐熱性は、フィルムから幅 2 m m、長さ 2 c m の短冊状の試料を切り取り、T M A（セイコー電子製）を用い、1 0 k g f / c m² の荷重をかけ、窒素気流下、毎分 2 ℃の昇温条件でクリープ試験を実施し、歪みが 5 % となる温度を変形温度として、この温

度で耐熱性を評価した。

フィルムの環境崩壊性は、フィルムから長さ 5 c m、幅 1 c m の試料を切り取り、これを温度 5 8 °C、水分量 6 0 重量 % の堆肥（成分；籾殻、生ゴミ、鶏糞、尿尿等）中に 3 ヶ月間埋設したのちその
5 変化を観察した。

実施例 6 2

実施例 5 6 で得られたジブロック共重合体（P E - O - P C L）を粉砕し、パウダー化したジブロック共重合体パウダー 1 0 重量部、ポリカプロラクトン（B 2）（ポリスチレン換算の重量平均分子量
10 $M_w = 130,000$ ）6 0 重量部、高密度ポリエチレン（C 3）
（1 9 0 °C で測定した $MFR = 5.2 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、密度 = $0.968 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）3 0 重量部をそれぞれ真空乾燥機でよく乾燥させた後、イルガノックスTM1010 0.1 重量部を加え、2 0 m m ϕ 二軸押出機にて、窒素雰囲気下、シリンダ温度 2 0 0 °C で樹脂を混合して、ペレ
15 ット化した。得たペレットを真空乾燥機でよく乾燥させた後、実施例 6 1 と同様にしてプレス成形し、得られたフィルムについて耐熱性および環境崩壊性を評価した。結果を表 1 2 に示す。

比較例 1 3

ポリカプロラクトン（B 2）を 1 0 0 重量部およびイルガノックスTM1010 を 0.1 重量部を用いた以外は、実施例 6 1 と同様にして、
20 フィルムを成形し、得られたフィルムについて耐熱性および環境崩壊性を評価した。結果を表 1 2 に示す。

比較例 1 4

ポリカプロラクトン（B 2）6 7 重量部、高密度ポリエチレン

(C3) 33重量部およびイルガノックスTM1010 0.1重量部を、
実施例62と同様にして熔融混合してペレット化した後、実施例6
1と同様にしてフィルムを成形し、得られたフィルムについて耐熱
性および環境崩壊性を評価した。結果を表12に示す。

5

表 1 2

	実施例 6 1	実施例 6 2	比較例 1 3	比較例 1 4
TMA変形温度 (°C)	75	85	45	52
生分解性*	○	○	消滅	○

*○：手でさわって簡単に壊れる

△：

×：形状を保持

10

実施例 6 3

[固体触媒成分の調製]

250℃で10時間乾燥したシリカ3.0gを50mlのトルエン
15 で懸濁状にした後、0℃まで冷却した。その後、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($Al = 1.29 \text{ mmol/ml}$) 17.8ml
を30分で滴下した。この際、系内の温度を0℃に保った。引き続
き、0℃で30分間反応させ、次いで30分かけて95℃まで昇温
し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄
20 み液をデカンテーション法により除去した。

このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、
トルエン50mlで再懸濁した。この系内へ、ビス(1-n-ブチル-3-
メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン
溶液 ($Zr = 0.0103 \text{ mmol/ml}$) 11.1mlを20℃で

30分かけて滴下した。次いで80℃まで昇温し、その温度で2時間反応させた。その後、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、1g当たり2.3mgのジルコニウムを含有する固体触媒を得た。

5 [予備重合触媒の調製]

上記で得られた固体触媒4gを、ヘキサン400mlで再懸濁した。この系内にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(1mmol/ml) 5.0mlおよび1-ヘキセン0.36gを加え、35℃で2時間エチレンの予備重合を行った。上澄み液を除去した後、ヘ
10 キサンで3回洗浄し、固体触媒1g当たり2.2mgのジルコニウムを含有し、3gのポリエチレンが予備重合された予備重合触媒を得た。

 [オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレー
15 ーブに、精製ヘキサン1リットルと精製1-ヘキセン40mlを装入し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を60℃とし、トリイソブチルアルミニウム1.5mmolおよび上記のように調製した予備重合触媒を、ジルコニウム原子換算で0.24mg添加した。その後エチレンを導入し、全圧を0.9MPaとして重合を開始した。そ
20 の後はエチレンのみを供給し、全圧0.9MPa、80℃で1.5時間重合を行った。

重合終了後、ポリマーをろ過し、80℃で一晩乾燥し、200gのポリマーを得た。ジルコニウム原子当たりの活性は77kg/mol-Zr・hであった。得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体

(P (Et/Hex)) の密度は 0.925 g/cm^3 であった。I R 分析の結果、1-ヘキセン含量は 2.5 モル % であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在することが確認された。また、GPC により測定した Mw は 144,000 であった。

5 [ポリマー末端の変換]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥テトラヒドロフラン (THF) で懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー (P (Et/Hex)) 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) の THF 溶液 (0.5 M) 2.2 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55 °C で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥イソプロパノールで洗浄・減圧乾燥した。

得られたポリマーのうち、10 g を 25 ml の脱気乾燥 THF 中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で 1 ml の水に溶解させた 0.2 g の NaOH と、0.3 ml のメタノールとを加えた。次いで 0.8 ml の 30 % H_2O_2 を 0 °C で滴下した。これを 40 °C で 6 時間反応させた後、メタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを 100 ml のメタノールで 2 時間還流させた後、50 °C で 8 時間減圧下で乾燥した。I R 分析の結果、ポリマー末端は、水酸基で修飾され、不飽和結合が存在しないことが確認された。

[エチレンオキサイド (EO) 重合]

前記の末端水酸基含有ポリマー (P (Et/Hex) - OH) 1420 g と、EP 0791600 の 32 頁に記載された方法と同様にして合

成したテトラキス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンア
 ミノ〕ホスフォニウムヒドロキシド { [(Me₂N)₃P=N]₄P+O
 H⁻} 6.2 mg とを、温度測定管、圧力計、攪拌装置及びエチレンオ
 キシド導入管を装備した実容積 1500 ml のオートクレーブに仕
 5 込んだ。その後反応容器内を乾燥窒素で置換し、内容物を 125℃
 まで昇温して、反応時圧力が 0.5 MPa (絶対圧) 前後を保つよう
 にエチレンオキシド 9.1 g を間欠的に供給しながら同温度で 12 時
 間反応させた。その後、残留する未反応のエチレンオキシドを減圧
 下で留去して、ポリエチレンーオーポリエチレングリコールジブロ
 10 ック重合体 (P (Et/Hex) - O - PEG) 1.425 g を得た。

得られた重合体の、下記式により算出したポリエチレングリコー
 ル (PEG) 部の重量平均分子量 (M_w²) は 500 であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

15 M_w¹: P (Et/Hex) 部の M_w

M_w²: PEG 部の M_w

W¹: EO 重合に使用した P (Et/Hex) - OH の重量

W²: ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

20 実施例 6.4

〔メチルアルミノキサンの真空蒸留〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ウイトコ社製メチルア
 ルミノキサンのトルエン溶液 (A1: 1.52 モル/リットル、CH₃
 3/A1 モル比: 2.12) 800 ml を装入した。次いで、フラス

コ内の温度を $37 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 、留出温度を $27 \sim 28.5^{\circ}\text{C}$ に一定下、
300 mmHg にて4時間蒸留し、液部を完全に留出させた。フラ
スコには乾固した白色のメチルアルミノキサン 53.6 g が残った。
この固体状のメチルアルミノオキサンに、トルエン 650 ml を加
えて再溶解した。このようにして得られた、蒸留メチルアルミノキ
5 サン／トルエン溶液は、Al 濃度が 1.32 モル／リットルの無色透
明な均一液であり、 CH_3/Al モル比は 1.54 であった。

〔固体触媒成分の調製〕

十分に窒素置換した 400 ml の反応器に、シリカ（富士デヴィ
10 ソン社製 F-948、 200°C で4時間乾燥）10 g、トルエン 150
ml を仕込み、攪拌しながら 0°C に冷却した。これに前記の蒸留メ
チルアルミノキサン／トルエン溶液（Al : 1.32 モル／リット
ル）を、Al 原子に換算して 67 ミリモル窒素雰囲気下に1時間か
けて滴下した。次いで、この温度で30分間、さらに 95°C で4時
15 間反応させた。反応系を放冷し、 60°C になった時点で上澄み液を
デカンテーションによって除去し、室温下にトルエン 150 ml で
3回洗浄した後、全容量が 150 ml となるようにトルエンで再懸
濁した。この結果、シリカ 1 g に対して Al を 5.5 ミリモル有する
固体触媒成分を得た。

20 〔固体触媒成分の調製〕

十分に窒素置換した 200 ml の反応器に、前記の固体触媒成分
を Al 原子に換算して 9 ミリモル、トルエンに溶解させた rac-ジメ
チルシリルビス（2-メチル-4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジ
クロライドを Zr 原子換算で 0.03 ミリモル加えて5分間攪拌した。

次いで、ヘキサン 100 ml を加え、トリイソブチルアルミニウムを 1.5 ミリモル加えて 5 分間攪拌した後、プロピレンガス (1.6 リットル/h) を 20℃ で 2 時間流通させ、プロピレンの予備重合を行った。上澄み液をデカンテーションによって除去し、ヘキサン
5 150 ml で 3 回洗浄し、デカンで再懸濁した。このようにして得られた固体触媒成分のシリカ 1 g 当たりには、Zr が 0.0091 ミリモル、Al が 5.0 ミリモル担持されており、ポリプロピレンが 3 g 予備重合されていた。

[バルク重合]

10 十分に窒素置換した 2 リットルのオートクレーブに、プロピレン 400 g、エチレン 6 リットルを仕込み、50℃ に昇温してトリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリモル、固体触媒成分を Zr 原子換算で 0.0005 ミリモルを加え、60℃ で 1 時間重合を行った。得られたポリマーは 133.5 g であり、活性は 267 kg/mmole-Zr · h
15 であった。このポリマーの融点 (T_m) は 131℃、M_w は 200,900 であった。IR 分析の結果、エチレン含有量は 2.1 モル% であり、ポリマー末端に不飽和結合が存在することが確認された。

[ヒドロホウ素化]

20 アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー (rPP) 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 1.6 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃ で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥イソプロパノールで

洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するプロピレン共重合体（r P P - B）を得た。

〔ブチルアクリレート重合〕

密閉したフラスコに前記の末端ホウ素含有 r P P - B 20 g を入
 5 れ、乾燥ブチルアクリレート（B A）9.8 g、T H F 80 m l を加
 えて懸濁させたあと、1.0 m l の乾燥酸素を吹き込むことにより反
 応を開始した。続いて室温で3時間攪拌した後、100 m l のメタ
 ノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレ
 ー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘプタン
 10 で抽出分取し、不溶成分として r P P - O - ポリブチルアクリレー
 トジブロック共重合体（r P P - O - P B A）を得た。

得られたジブロック共重合体の、下記式により算出したポリブチ
 ルアクリレート（P B A）部のM_wは5,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

15 上記式において

M_w¹ : r P P 部のM_w

M_w² : P B A 部のM_w

W¹ : B A 重合に使用した r P P の重量

W² : ジブロック共重合体の収量

20 をそれぞれ示す。

実施例 6 5

〔触媒の予備活性化〕

窒素置換を十分行ったガラス容器に、（N-t-ブチルアミド）（テトラ
 メチル-η⁵-シクロペンタジエニル）ジメチルシランチタンジクロ

ライドをチタン原子が 0.023 mmol となるように秤量し、これにトリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレート
のトルエン溶液をホウ素原子が 0.14 mmol となるように加えた。
これに適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、チタン濃
5 度が 0.00046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットル のステンレス製オートクレ
ープに、精製ヘプタン 750 ml と精製 1-オクテン 25 ml を装入
し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60°C とし、トリイ
10 ソブチルアルミニウム 0.375 mmol および上記のように調製し
た予備活性化触媒を、チタン原子当たり 0.00075 mmol 添加
した。その後エチレンを導入し、全圧を 0.9 MPa として重合を開
始した。その後はエチレンのみを供給し、全圧を 0.9 MPa 、温度
を 70°C に保って 20 分間 重合を行った。所定時間経過したところ
15 でイソプロパノールを添加して反応を停止した。脱圧後ポリマー溶
液を取り出して 4 リットル のメタノール中に移し、十分攪拌した。
固体部をろ過により採取し、メタノールで洗浄した後、窒素流通下、
 120°C 、 500 mmHg で 12 時間 乾燥した。

以上のようにして得られたエチレン・オクテン共重合体 (EO
20 R) は 37.4 g であり、活性は $150 \text{ kg/mol-Zr}\cdot\text{h}$ で
あった。この共重合体の IR 分析の結果、1-オクテン含量は $9.3 \text{ モル}\%$
であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在することが確認さ
れた。また極限粘度 $[\eta]$ は 2.30 dl/g であり、 M_w は $205,400$ であった。

〔ヒドロホウ素化〕

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記 EOR 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 1.6 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後、5 後に濾過し、脱気乾燥イソプロパノールで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・オクテン共重合体 (EOR-B) を得た。

〔MMA 重合〕

10 密閉したフラスコに前記の EOR-B 20 g を入れ、乾燥 MMA 7.5 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.0 ml の乾燥酸素を吹き込むことにより反応を開始した。続いて室温で2時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24 15 時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分として EOR-O-ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (EOR-O-PMMA) を得た。

得られたジブロック共重合体の、下記式により算出したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は5,0 20 00であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : EOR 部の M_w

M_w^2 : PMMA 部の M_w

W^1 : MMA 重合に使用した EOR-B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 6 6

5 [触媒の予備活性化]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、ビス (1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド 10.0 mg を秤量し、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液をアルミニウム原子が 17.2 mmol となるように加え、23℃で15分間超音波照射を行った。次いで適量のトルエンを添加して全体を 50 ml とし、これを触媒溶液とした。

[エチレン／ノルボルネン共重合]

十分に窒素置換した内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブに、室温、窒素雰囲気下でノルボルネンを 20 g 含むシクロヘキササン溶液 600 ml を装入した。次いで、トリイソブチルアルミニウム 0.6 mmol を添加し、系内をエチレンで置換した。続いてエチレンで加圧し、さらに昇温し、系内の温度が 70℃、全圧が 0.7 MPa とした。そこで上記のように調製した触媒溶液 12.8 ml を反応器内へ加圧窒素を用いて圧入し、重合を開始した。その後はエチレンのみを供給し、全圧 0.7 MPa、70℃で5分間重合を行った。重合開始から 5 分後、イソブパノール 5 ml を加圧窒素を用いて反応器内へ圧入して、重合反応を停止させた。脱圧後ポリマー溶液を取り出し、水 1 リットルに対し濃塩酸 5 ml を添加した水溶液と該ポリマー溶液とを、1 : 1 の割合でホモミキサーを用いて強

攪拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後水相を分離除去し、さらに水洗を2回行って重合液相を精製分離した。次いで、精製分離した重合液を3倍量のアセトンと強攪拌下で接触させ、共重合体を析出させた後、固体部（共重合体）をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらにポリマー中に残存する未反応のノルボルネンを抽出するため、この固体部を40 g／リットルとなるようにアセトン中に投入して、抽出操作を60℃で2時間行った。抽出処理後固体部をろ過により採取し、窒素流通下、130℃、350 mmHgで12時間減圧乾燥した。

10 このようにして得られたエチレン・ノルボルネン共重合体（P（Et/NBR））の収量は25.7であった。したがって触媒活性は41.8 kg／mmol-Zr・hであった。IR分析の結果、ノルボルネン含量は8.5モル％であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在することが確認された。また、GPC測定の結果、Mwは140,000
15 であった。

〔ポリマー末端の変換〕

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 mlの脱気乾燥THFで懸濁させた前記P（Et/NBR）20 gを、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBNのTHF溶液（0.5 M）2.3 ml
20 を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥イソプロパノールで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・ノルボルネン共重合体（P（Et/NBR）-B）を得た。

得られたP（Et/NBR）-B 10 gを脱気乾燥THF 50 mlで懸

濁させ、窒素雰囲気下、0.2 g の NaOH を含有する水溶液 1.0 ml とメタノール 0.3 ml を加えた。0℃に冷却してH₂O₂ (30%) 水溶液 0.8 ml を滴下し、40℃で6時間反応させた後、メタノール 100 ml を加えて反応を停止した。得られたポリマーを
5 濾別し、100 ml のメタノール中で2時間加熱還流させた後、再び濾別した。これを50℃で8時間減圧乾燥させた。メタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させて、末端OH基含有 P (Et/NBR) (P (Et/NBR) - OH) を得た。

[カプロラクトン重合]

10 前記の P (Et/NBR) - OH 3.5 g をドライボックス中、乾燥トルエンで懸濁させた。これに過剰の n-ブチルリチウムを加え、12時間攪拌した後、濾過・トルエン洗浄を繰り返して対応するリチウムアルコキシドを得た。この固体をトルエンでリスラリーし、3当量のジエチルアルミニウムクロリドを加えて12時間反応させること
15 により P (Et/NBR) - アルミニウムアルコキシド (P (Et/NBR) - OAlEt₂) を得た。トルエンおよびヘキサンで洗浄・濾過した後、このポリマーをトルエン 80 ml で懸濁させ、精製カプロラクトン 2.3 g を加えて室温で2時間反応させた。メタノール 100 ml を加えて反応を停止した後、酸性メタノール中でポリマーを析出させ、ソックスレー抽出器を用いて可溶部をアセトンで抽出除去することにより、P (Et/NBR) - O - ポリカプロラクトンジブロック共重合体 (P (Et/NBR) - O - PCL) を得た。
20

得られた重合体の、下記式により算出したのポリカプロラクトン (PCL) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は5,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : P (Et/NBR) 部の M_w

M_w^2 : P C L 部の M_w

5 W^1 : カプロラクトン重合に使用した P (Et/NBR) - OH の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

合成例 1

[プロピレン・ブテン・エチレン共重合体の調製]

- 10 減圧乾燥および窒素置換してある 1.5 リットルのオートクレーブに、常温でヘプタンを 675 ml 加え、続いてトリイソブチルアルミニウムの 1.0 ミリモル/ml トルエン溶液をアルミニウム原子に換算してその量が 0.3 ミリモルとなるように 0.3 ml 加え、攪拌下にプロピレンを 28.5 リットル (25℃、1 気圧)、1-ブテンを
- 15 10 リットル (25℃、1 気圧) 挿入し、昇温を開始し 60℃ に到達させた。その後、系内をエチレンで 6.0 kg/cm²-G となるように加圧し、公知の方法で合成した rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (0.0001 mM/ml) を 7.5 ml、(トリフェニル
- 20 カルベニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート) のトルエン溶液 (0.001 mM/ml) を 2.3 ml 加え、プロピレンとエチレンと 1-ブテンの共重合を開始させた。この時の触媒濃度は、全系に対して rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドが 0.001 ミリモル/リット

ル、トリフェニルカルベニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートが0.003ミリモル／リットルであった。

重合中、エチレンを連続的に供給することにより、内圧を6.0 kg / cm²-G に保持した。重合を開始して15分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1：1の割合で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回洗浄し、
10 重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部（共重合体）を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。以上のようにして得られたプロピレン・ブテン・エチレン共重合体の収
15 量は24gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.9dl / gであり、ガラス転移温度 T_g は-31℃であり、融解熱量は49J / gであり、エチレン含量は10モル%であり、ブテン含量は19モルであり、GPCにより測定した M_w / M_n は2.4であった。

20 実施例 6 7

〔触媒の予備活性化〕

窒素置換を十分行ったガラス容器に、（N-t-ブチルアミド）（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）ジメチルシランチタンジクロライドをチタン原子が0.023mmolとなるように秤量し、これ

にトリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレート
のトルエン溶液をホウ素原子が 0.69 mmol となるように加えた。
これに適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、チタン濃
度が 0.00046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

5 [オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットル のステンレス製オートクレ
ープに、精製ヘプタン 750 ml と精製 1-オクテン 50 ml を装入
し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60°C とし、トリイ
ソブチルアルミニウム 0.375 mmol および上記のように調製し
10 た予備活性化触媒を、チタン原子当たり 0.00075 mmol 添加
した。その後エチレンを導入し、全圧を 0.9 MPa として重合を開
始した。その後はエチレンのみを供給した。重合中に温度の急激な
上昇が見られたので、エチレン供給を止めて温度が 70°C まで下
がるのを待つという操作を 2 回行った。重合は、全圧を 0.5 MPa か
15 ら 0.9 MPa の範囲、温度を 70°C から 85°C の範囲で 6 分間重合
を行った。所定時間経過したところでイソプロパノールを添加して
反応を停止した。脱圧後ポリマー溶液を取り出し、 4 リットル のメ
タノール中に移し、十分攪拌した。固体部をろ過により採取し、メ
タノールで洗浄した後、窒素流通下、 120°C 、 500 mmHg で
20 12 時間 乾燥した。

以上のようにして得られたエチレン・オクテン共重合体 (EOR)
は 47.5 g であり、活性は $630 \text{ kg/mol-Zr}\cdot\text{h}$ であった。この共重合体の IR 分析の結果、オクテン含量は $18.6 \text{ モル}\%$ であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在することが確認さ

れた。また極限粘度 $[\eta]$ は 1.49 dl/g であり、 M_w は 115,700 であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF
5 HF で懸濁させた前記の EOR 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 2.8 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後、濾過し、脱気乾燥イソプロパノールで洗浄・減圧乾燥した。

得られたポリマーのうち、10 g を 25 ml の脱気乾燥 THF 中
10 に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で 1 ml の水に溶解させた 0.2 g の NaOH と 0.3 ml のメタノールとを加えた。次いで 0.8 ml の 30% H_2O_2 を 0℃で滴下した。これを 40℃で6時間反応させた後、メタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを 100 ml のメタノールで 2
15 時間還流させた後、50℃で8時間減圧下で乾燥した。IR 分析の結果、ポリマー末端は、水酸基で修飾され、不飽和結合が存在しないことが確認された。

[エチレンオキシド (EO) 重合]

前記の末端水酸基含有 EOR (EO R-OH) 574 g とテトラ
20 キス [トリス (ジメチルアミノ) ホスホラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの使用量を 31 mg とを、温度測定管、圧力計、攪拌装置及びエチレンオキシド導入管を装備した実容積 1500 ml のオートクレーブに仕込んだ。その後反応容器内を乾燥窒素で置換し、内容物を 125℃まで昇温して、反応時圧力が 0.5 M

5 Pa（絶対圧）前後を保つようにエチレンオキシド 29 g を間欠的に供給しながら同温度で 12 時間反応させた。その後、残留する未反応のエチレンオキシドを減圧下で留去して、EOR とポリエチレングリコールとのブロック重合体（EOR-O-PEG）を 599 g 得た。

得られた重合体の、下記式により算出したポリエチレングリコール（PEG）部の重量平均分子量（ M_w^2 ）は 5,000 であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

10 M_w^1 : EOR 部の M_w

M_w^2 : PEG 部の M_w

W^1 : EG 重合に使用した EOR-OH の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

15 下記実施例 68 ~ 74 において各物性は以下のように測定した。

初期防曇性

100 cc のビーカーに 70 cc の水を入れ、その上面を試料フィルムで覆い、50℃の恒温水槽にビーカーをつけて 20℃の恒温室に 24 時間静置した。

20 この試料フィルムの内面の曇りの程度を目視により観察し、下記の基準で評価した。

○ : 流滴状態で、水滴が認められない

△ : 部分的に大粒の水滴がフィルムに付着している

× : 細かい水滴がフィルムのほぼ全面に付着している

透明性(ヘイズ(％))

試料フィルムを、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定した。

フィルム引っ張り弾性率

- 5 JIS K6781-1977に準拠し、三化ダンベルを用い、スパン間：30mm、引っ張り速度：50mm/minで23℃にて測定した。

収縮率(％)

- 10 標線間100mm(L_0)となるように、試料フィルムに印をつけて、エアオープンにて100℃で1時間加熱処理し、処理後の標線間(L)の長さを測定して、以下の式により収縮率を算出した。

$$\text{収縮率} = (L_0 - L) / L_0 \times 100$$

復元性(％)

- 15 1/2インチの突出棒を用い、スピード100mm/分で、試料フィルムに15mm変位を与え、その後の試料フィルムの残留歪みを測定し、以下の式により復元性を算出した。

$$\text{復元性(％)} = [15\text{mm} - \text{残留歪み(mm)}] / 15\text{mm} \times 100$$

融点(T_m)およびガラス転移温度(T_g)

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を T_m とした。

- 20 測定は、試料をアルミパンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、100℃/分で-150℃まで降温し、ついで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

粘弾性($\tan \delta$)

2 mm厚のシートを作成し、レオメトリック社製の粘弾性試験(型式RDS-2)を用いて、測定温度25℃、周波数10Hz及び歪み率1%の条件で行い、損失正接を測定した。

耐傷付き性

- 5 試料フィルムを23℃にて、爪で引っ掻いた後の外観を以下のようにして評価した。

○：傷がほとんどついていない

△：傷が付いているが目立たない

×：傷が付いて目立つ

10 透湿度

JIS Z 0208のカップ法に準じて、温度40℃、相対湿度90%の雰囲気から、透湿面積25cm²以上の試料フィルムを通して24時間で透過する水蒸気の質量を測定し、試料フィルム1m²あたりに換算した。なお、水蒸気透過側の雰囲気は吸湿剤で乾燥状態とした。

[フィルムの成形]

30mmφの1軸押出機を用いて、ダイス温度230℃、ロール温度40℃、引き取り速度10m/分で、吐出量を変化させることにより所望の厚みのキャストフィルムを成形した。

20 実施例 6 8

上記実施例63で得られたジブロック共重合体(P(Et/Hex)-O-PEG)のフィルム成形を行い、フィルム厚60ミクロンのフィルムを得た。得られたフィルムについて、防曇性及び透明性を評価した。評価結果を以下に示す。

防曇性：○

透明性：1.5%

実施例 6 9

上記実施例 6 4 で得られたジブロック共重合体（r P P - O - P
5 B A）のフィルム成形を行い、フィルム厚 2 0 ミクロンのフィルム
を得た。得られたフィルムについて、柔軟性、耐熱性及び復元性を
評価した。評価結果を以下に示す。

柔軟性：引っ張り弾性率 2 5 0 M P a

耐熱性：融点：1 3 0 ℃

10 復元性：7 5 %

実施例 7 0

上記実施例 6 4 で得られたジブロック共重合体（r P P - O - P
B A）8 0 重量部と、上記合成例 1 で得られたプロピレン・ブテ
ン・エチレンランダム共重合体 2 0 重量部とを、2 0 0 ℃で溶融混
15 練したのち、フィルム成形を行い、フィルム厚 2 0 ミクロンのフィ
ルムを得た。得られたフィルムについて、柔軟性、耐熱性及び復元
性を評価した。評価結果を以下に示す。

柔軟性：引っ張り弾性率 1 5 0 M P a

耐熱性：融点：1 2 8 ℃

20 復元性：7 3 %

実施例 7 1

上記実施例 6 4 で得られたジブロック共重合体（r P P - O - P
B A）と、エチレン・酢酸ビニル共重合体（M F R；2.5 g / 10 分、
酢酸ビニル含有量 2 5 重量%、以下「E V A」という）とを用いて、

下記条件で3層フィルムを成形した。

[成形条件]

フィルム構成（各層の膜厚（ μm ））

: (rPP-0-PBA) / EVA / (rPP-0-PBA) = 10 / 5 / 10

5 押出機：30mm ϕ 押出機 200℃（EVA用）

40mm ϕ 押出機 200℃（rPP-0-PBA用）

得られたフィルムについて、柔軟性および復元性を評価した。評価結果を以下に示す。

柔軟性：引っ張り弾性率180MPa

10 復元性：73%

実施例7.2

上記実施例6.5で得られたジブロック共重合体（EOR-O-P
MMA）のフィルム成形を行い、フィルム厚20ミクロンのフィルム
を得た。得られたフィルムについて、透明性及び熱収縮率を評価し
15 た。評価結果を以下に示す。

透明性：0.9%

収縮率：10%

実施例7.3

上記実施例6.6で得られたジブロック共重合体（P(Et/NBR)-O
20 -PCL）のフィルム成形を行い、フィルム厚20ミクロンの耐傷
付き性、粘着性を評価した。評価結果を以下に示す。

耐傷付き性：○

粘着性： $\tan \delta$ （25℃）=0.2

実施例7.4

上記実施例 6 7 で得られたジブロック共重合体 (E O R - O - P E G) のフィルム成形を行い、フィルム厚 2 0 ミクロンのフィルムを得た。得られたフィルムについて透明性、透湿性を評価した。評価結果を以下に示す。

5 透明性 : 0 . 5 %

透湿度 : 1 5 0 0 g / m²

実施例 7 5

[触媒溶液の調製]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、(N-t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタンジクロ
10 ライドをチタン原子が 0 . 0 2 3 m m o l となるように秤量し、これ
にトリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレー
のトルエン溶液をホウ素原子が 0 . 6 9 m m o l となるように加えた。
これに適当量のトルエンを添加して全量を 5 0 m l とし、チタン濃
15 度が 0 . 0 0 0 4 6 m m o l / m l である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレ
ープに、精製ヘプタン 7 5 0 m l と精製 1-オクテン 5 0 m l を装入
し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 6 0 °C とし、トリイ
20 ソブチルアルミニウム 0 . 3 7 5 m m o l および上記触媒溶液を、チ
タン原子換算で 0 . 0 0 0 7 5 m m o l 添加した。その後オートクレ
ープにエチレンを導入し、全圧 0 . 9 M P a として重合を開始した。
重合開始後はエチレンのみを供給した。重合中に温度の急激な上昇
が見られたので、エチレンの供給を止めて温度が 7 0 °C まで下がる

のを待つという操作を2回行った。重合は、全圧を0.5 MPaから0.9 MPaの範囲、温度を70℃から85℃の範囲で6分間重合を行った。所定時間経過したところでイソプロパノール（IPA）を添加して反応を停止した。脱圧後ポリマー溶液を取り出し、4リットルのメタノール中に移し、十分攪拌した。固体部を濾過により採取し、濾物をメタノールで洗浄した後、窒素流通下、120℃、500 mmHgで12時間乾燥した。

以上のようにして得られたエチレン・オクテンランダム共重合体は47.5 gであり、活性は630 kg/mmole-Zr・hであった。このエチレン・オクテンランダム共重合体（EOR）のIR分析の結果、オクテン含量は18.6モル%であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。また $[\eta]$ は1.49 dl/gであり、Mwは115,700であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 mlの脱気乾燥テトラヒドロフラン（THF）で懸濁させた末端に不飽和結合を有するEOR 20 gを、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン（9-BBN）のTHF溶液（0.5 M）2.8 mlを加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するEOR（EOR-B）を得た。

[MMA重合]

密閉したフラスコに上記EOR-B 20 gを入れ、乾燥メタクリル酸メチル（MMA）13.3 g、THF 80 mlを加えて懸濁させ

たあと、1.8 ml の乾燥酸素を吹き込むことにより反応を開始した。
 続いて室温で46時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加え
 て反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器によ
 り窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒
 5 で抽出分取し、不溶成分としてエチレン・オクテンランダム共重合
 体－O－ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体（EOR－O
 －PMA）を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したポリメタクリル
 酸メチル（PMA）部の重量平均分子量（ M_w^2 ）は110,00
 10 0であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : EOR 部の M_w

M_w^2 : PMA 部の M_w

15 W^1 : MMA 重合に使用した EOR-B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 7 6

[触媒溶液の調製]

20 窒素置換を十分行ったガラス容器に、ジフェニルメチレン（シク
 ロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドをジル
 コニウム原子換算で0.023 mmol となるように秤量し、これに
 トリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレートの
 トルエン溶液をホウ素原子換算で0.092 mmol となるように加

えた。これに適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、ジルコニウム濃度が 0.00046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

- 5 十分乾燥し、窒素置換した 2 リットルオートクレーブに脱水精製したヘプタンを 750 ml 装入し、次いでトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液をアルミニウム原子換算で 0.225 mmol 加えた。次にプロピレン 65.5 リットルをオートクレーブ中に仕込んだ。さらにエチレンを装入し、内圧が 0.84 MPa になったところでポットより上記触媒溶液を、ジルコニウム原子換算で 0.000375
- 10 mmol 圧入した。この間系の温度は 20℃ に保った。内圧 0.84 MPa、20℃ で 10 分間重合を行った後、IPA を添加して反応を停止した。脱圧後ポリマー溶液を取り出し、約 3 リットルのメタノール中に投入して共重合体を析出させた後、ミキサーカットにか
- 15 けた。そしてさらに 2 リットルのメタノールで洗浄した。この固体部を濾過により採取し、濾物を窒素流通下、120℃、500 mmHg で 12 時間乾燥した。

以上のようにして得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体 (sPER) は 48.4 g であり、活性は 774 kg

20 /mmol-Zr·h であった。IR 分析の結果、プロピレン含量は 72% であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。

[η] は 1.91 dl/g、Mw は 201,000 であった。DSC 分析の結果、ポリマーの融点 (T_m) は存在しなかった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた上記末端に不飽和結合を有する s P E R 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-B B N の THF 溶液 (0.5 M) 1.6 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、5 55 °C で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有する s P E R (s P E R - B) を得た。

[スチレン重合]

密閉したフラスコに上記 s P E R - B 20 g を入れ、乾燥スチレン (S t) 8.0 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.0 ml の乾燥酸素を吹き込むことにより反応を開始した。続いて室温で27時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分15 取し、不溶成分としてシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体 - O - ポリスチレンジブロック共重合体 (s P E R - O - P S t) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したポリスチレン (P S t) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は10,000であった。

20
$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : s P E R 部の M_w

M_w^2 : P S t 部の M_w

W^1 : スチレン重合に使用した s P E R - B の重量

W²: ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 7 7

[触媒溶液の調製]

- 5 窒素置換を十分行ったガラス容器に、ビス (1, 3-ジメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムをジルコニウム原子換算で 0.23 mmol となるように秤量し、これにトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランのトルエン溶液をホウ素原子換算で 0.92 mmol となるように加えた。これに適当量のトルエンを添加して
- 10 全量を 50 ml とし、ジルコニウム濃度が 0.0046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

- 十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に精製トルエン 225 ml を装入し、エチレンを毎時 200 リットルの割合
- 15 で流通させ、毎分 600 回転で攪拌しながら 45℃ で 10 分間保持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 7.5 mmol を装入した。さらに、9-BBN を 4.5 mmol、次いで上記触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0.075 mmol 装入した。50℃、常圧で 5 分間重合を行った後、少量の無水メタノールを添加して重合を停止した。重合終了後、無水 THF で洗浄し、
- 20 得られたポリマーを 50℃で一晩減圧下で乾燥した。得られたポリエチレン (PE) は 5.8 g であり、触媒活性は 928 g/mol-Zr·h であった。

[ヒドロキシ化]

得られたポリエチレンのうち、1.0 gを25 mlの無水THF中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で1 mlの水に溶解させた0.2 gのNaOHと0.25 mlのメタノールとを加えた。次いで0.8 mlの30% H_2O_2 を0℃で滴下した。これを40℃で6時間反応させた後、メタノール溶液2リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを50 mlのメタノールで2時間還流させた後、50℃で8時間減圧下で乾燥した。得られたポリマーをIR分析した結果、1-ヘキセン含量は3.5モル%であり、ポリマー末端が水酸基で修飾され、不飽和結合が無いことを確認した。GPC分析から求めたMwは12,000であった。

〔エチレンオキシド重合〕

上記末端に水酸基を有するポリエチレン (PE-OH) 119 gと、EP 0 791 600公開公報の32頁に記載された方法と同様にして合成したテトラキス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウムヒドロキシド ($[(Me_2N)_3P=N]_4P^+OH^-$) 62.0 mgを、温度測定管、圧力計、攪拌装置およびエチレンオキシド導入管を装備した実容積1500 mlのオートクレーブに仕込んだ。その後反応容器内を乾燥窒素で置換し、内容物を125℃まで昇温して、反応時圧力が0.5 MPa (絶対圧) 前後を保つようにエチレンオキシド (EO) 54 gを間欠的に供給しながら同温度で12時間反応させた。その後、残留する未反応のエチレンオキシドを減圧下で留去して、ポリエチレン- O -ポリエチレングリコールジブロック共重合体 (PE-O-PEG) 169 gを得た。

下記式により算出したポリエチレングリコール (PEG) 部の重

量平均分子量 (M_w^2) は 5,000 であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : P E 部の M_w

5 M_w^2 : P E G 部の M_w

W^1 : E O 重合に使用した P E - O H の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

下記実施例 78 ~ 81、比較例 16 において、各物性は以下のよ
10 うにして測定した。

融点 (T_m) およびガラス転移温度 (T_g)

D S C の吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を T_m とした。

測定は、試料をアルミパンに詰め、100℃/分で200℃まで
昇温し、200℃で5分間保持したのち、10℃/分で-150℃
15 まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

極限粘度 [η]

135℃、デカリン中で測定した。

ペンタッド分率

ペンタッド分率は、 ^{13}C -NMR スペクトルにおける P m m m m (プ
20 ロピレン単位が5単位連続してアイソタクチック結合した部位にお
ける第3単位目のメチル基に由来する吸収強度) および P W (プロ
ピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度) の吸収強度比から下
記式により求められる。

$$\text{ペンタッド分率 (\%)} = P_{\text{m m m m m}} / P_{\text{W}} \times 100$$

メルトフローレート (MFR)

230℃で2.16kgの荷重で測定した。

JIS A硬度 (A)

JIS K7215に準拠した。

5 ショアD硬度 (SD)

ASTM D2240に準拠して、厚さ1/8インチの試験片を用いて測定した。

ロックウェル硬度 (HR)

ASTM D785に準拠して、厚さ2mm縦120mm横130mmの角板を用いて測定した。

引張強度

JIS K6251に準拠して、JIS 3号ダンベルを用い、スパン間：20mm、引張速度：500mm/minで23℃にて測定した。

15 曲げ弾性率 (FM)

ASTM D790に準拠して、厚さ1/8インチの試験片を用いて、スパン間51mm、曲げ速度20mm/分の条件下で測定した。

アイゾット衝撃強度 (IZ)

ASTM D256に準拠して、厚さ1/4インチの試験片（後20ノッチ）を用いて、23℃で測定した。

熱変形温度 (HDT)

ASTM D648 (4.6kg/cm²)に準拠して、厚さ1/4インチの試験片を用いて測定した。

フィルム引っ張り弾性率

J I S K 6 7 8 1 に準拠して、J I S 3 号ダンベルを用い、スパ
ン間：3 0 m m、引っ張り速度：5 0 m m / m i n で 2 3 ℃ にて測
定した。

フィルムインパクト

- 5 厚さ 3 0 μ m のフィルムを東洋精機製作所製の振り子式フィルム
衝撃試験機（フィルムインパクトテスター）により測定した。

ヒートシール強度

- ヒートシール機を用いて、上部バー温度 1 1 5 ℃、下部バー温度
1 1 5 ℃、加圧力 1 k g / c m²、加圧時間 2 秒の条件でヒートシー
10 ルして積層シートを作製した。この積層シートを 1 5 m m 幅に切断
して試料を作製し、剥離雰囲気温度 2 3 ℃、剥離速度 3 0 0 m m /
分で T 型剥離し求めた。

透明性（ヘイズ（％））

- フィルムを用いて、日本電色工業（株）製のデジタル濁度計 N D
15 H - 2 0 D にて測定した。

表面抵抗

J I S K 6 9 1 1 に準拠して測定した。

接着性試験

J I S K 6 2 5 6 に準拠して試験した

20 実施例 7 8

実施例 7 5 で得られたジブロック共重合体（E O R - O - P M M
A）2 2 重量部と、ブロックポリプロピレン（プロピレン単独重合
体部のペンタッド分率 = 9 8 . 5 %、M F R = 2 1 0 g / 10 分、エチ
レン・プロピレン共重合部のエチレン含量 = 4 0 モル %、 $[\eta] =$

6.0 dl/g、該共重合体部はブロックポリプロピレン中の5%)
58重量部と、タルク(商品名:ET-5、松村産業製)20重量
部をヘンシェルミキサーで混合し、ペレタイザーを装備した押出機
にてペレットを作製した。次いで55t射出成形機(東芝機械
5 (株)製IS55EPN)を用いて、シリンダー温度200℃、金型温度
40℃にて成形を行った。

この組成物のMFRは27g/10分であり、曲げ弾性率(FM)は
2350MPaであり、表面硬度(HR)は82であり、アイゾット
衝撃強度は230J/m、熱変形温度(HDT)は144℃であった。

10 比較例15

実施例78において実施例75で得られたジブロック共重合体
(EOR-O-PMMA)に代えて、エチレン・ α -オレフィン共重
合体(商品名:タフマーA0550、三井化学(株)製)を用いた
こと以外は、実施例78と同様に行った。

15 この組成物のMFRは31g/10分であり、曲げ弾性率(FM)
は2300MPaであり、表面硬度(HR)は77であり、アイゾット
衝撃強度は70J/m、熱変形温度(HDT)は143℃であった。

実施例79

実施例76で得られたジブロック共重合体(sPER-O-PS
20 t)30重量部と、プロピレン系ランダム共重合体(エチレン含量
=4.7モル%、ペンタッド分率=1.0%、融点=123℃、
[η]=2.7dl/g)70重量部をヘンシェルミキサーで混合し、
ペレタイザーを装備した押出機にてゴム成分のペレットを作製した。
次いでこの組成物を30mm ϕ の1軸押出機を用いて、ダイス温度

230℃、ロール温度40℃、引き取り速度10m/minで、吐出量を変化させることにより所望の厚みのキャストフィルムを得た。

この組成物の引っ張り弾性率は135MPa、ヒートシール強度250g/15mm、フィルム衝撃強度は85kJ/m、ヘイズは
5 2.0%であった。

比較例 16

実施例79において実施例76で得られたジブロック共重合体(sPER-O-PS t)に代えて、アイソタクティックプロピレン・エチレンランダム共重合体(エチレン含量=23モル%、プロ
10 ピレン含量=77モル%、 $M_w = 2.3 \times 10^5$)を用いた以外は、実施例79と同様に行った

この組成物の引っ張り弾性率は220MPa、ヒートシール強度100g/15mm、フィルム衝撃強度は34kJ/m、ヘイズは2.7%であった。

15 実施例 80

実施例77で得られたジブロック共重合体(PE-O-PEG)10重量部、エチレン・ヘキセンランダム共重合体(エチレン含量=97.5モル%、ヘキセン含量=2.5mol、 $M_w = 1.52 \times 10^4$)90重量部を、ヘンシェルミキサーで混合し、ペレタイザーを
20 装備した押出機にてペレットを作製した。次いでプレス温度200℃でポリイミドシートを介してプレス成形した。

この組成物の曲げ弾性率(FM)は203MPaであり、硬度(SD)は56であり、表面抵抗は $1.3 \times 10^{10} \Omega$ あった。

実施例 81

実施例 2 で得られたジブロック共重合体 (E P T - O - P (St / VP
y)) を 3 0 重量部、スチレン・ブタジエンランダム共重合体 (商品
名 : Nipol 1502、日本ゼオン (株) 製) を 7 0 重量部、酸化亜鉛 2
種を 3 重量部、ステアリン酸を 1 重量部、H A F カーボンブラック
5 (商品名 : シースト # 3、東海カーボン (株) 製) を 5 0 重量部、
N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド (商品名 :
サンセラー C M、三新化学 (株) 製) を 1 . 5 重量部、硫黄を 1 . 7
5 重量部の割合で配合し 6 インチロールオープンロール (F / B =
5 0 ° C / 5 0 ° C) で混練して未加硫のゴムシートを得た。そのシー
10 トを 1 6 0 ° C で 2 0 分プレス加硫を行った。

この組成物の硬度 (J I S A) は 7 2 であり、破断点強度は 2 3 .
1 M P a であり、破断点伸びは 3 9 0 % であった。

またナイロン 1 2 (商品名 : ダイアミド L2101、ダイセル (株)
製) の厚さ 0 . 5 m m、幅 2 5 m m のシート表面に接着剤 (商品名 :
15 ケムロック 607、ロード社製) を塗布し、常温で乾燥し、先の未加硫
ゴムシートと 1 6 0 ° C で 2 0 分プレス加硫接着を行った。この接着
体の接着性を評価したところ、ゴムの基材破壊であった。

実施例 8 2

[触媒溶液の調製]

20 メチルアルミノキサンとエチレンビス (インデニル) ジルコニウ
ムジクロリドをトルエン中、ジルコニウム濃度が 0 . 0 0 0 1 1 m m
o l / リットルかつアルミニウムとジルコニウムとのモル比 (A l
/ Z r) が 3 5 0 となる割合で混合し (必要に応じて適当量のトル
エンを添加した。)、1 5 分間攪拌して予備活性化処理を行い、触

媒溶液を調製した。

[重合]

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に精製トルエン 500 ml を装入し、プロピレンを毎時 100 リットルの割合で流通させ、磁気攪拌子を用い毎分 600 回転で攪拌しながら 75℃ で 10 分間保持した。次いで、反応器にトリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 24.3 mg を装入した。さらに、上記触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0.46 mg 装入した。80℃、常圧で 60 分間重合した後、少量のイソプロパノールを添加して重合を停止した。重合終了後、希塩酸のメタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーをメタノールで 2 回洗浄した後、得られたポリマーを 80℃で一晩減圧下で乾燥した。

得られたポリプロピレン (PP) は 87.0 g であり、触媒活性は 17.4 kg / mmol - Zr · hr であった。このポリプロピレンの Mw は 5,500 であった。IR 分析の結果、ポリマー末端に不飽和結合が存在することを確認した。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥テトラヒドロフラン (THF) で懸濁させた上記末端に不飽和結合を有するポリプロピレン 5.0 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 14.5 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で 5 時間攪拌した後、濾過し、脱気乾燥したイソプロピルアルコール (IPA) で洗

浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン (PP-B) を得た。

[EMA重合]

密閉したフラスコに前記 PP-B 5.0 g を入れ、乾燥メタクリル酸エチル (EMA) 79.3 g、THF 80 ml を加えて懸濁させた後、9.4 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で2時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取し、不溶成分としてポリプロピレン-*o*-ポリメタクリル酸エチルジブロック共重合体 (PP-*o*-PEMA) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したポリメタクリル酸エチル (PEMA) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は2,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : PP 部の M_w

M_w^2 : PEMA 重合部の M_w

W^1 : EMA 重合に使用した PP-B の重量

20 W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 8 3

[触媒溶液の調製]

メチルアルミノキサンとジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチ

ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドとをトルエン中、
ジルコニウム濃度が 0.00011 mmol/l / リットルかつアルミニ
ウムとジルコニウムのモル比 (Al/Zr) が 350 となる割合で
混合し (必要に応じて適当量のトルエンを添加した。)、15 分間
5 攪拌して予備活性化処理を行い、触媒溶液を調製した。

[重合]

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に精製ト
ルエン 400 ml を装入し、プロピレンを毎時 100 リットルの割
合で流通させ、磁気攪拌子を用いて毎分 600 回転で攪拌しながら
10 45°C で 10 分間保持した。次いで、反応器に上記触媒溶液をジル
コニウム原子換算で 1.8 mg 装入した。 50°C 、常圧で 60 分間重
合を行った後、少量のイソプロパノールを添加して重合を停止した。
重合終了後、希塩酸のメタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入
してポリマーを析出させた。さらにメタノールで 2 回洗浄した後、
15 得られたポリマーを 80°C で一晚減圧下で乾燥した。得られたポリ
プロピレンは 39.4 g であり、触媒活性は $2.0 \text{ kg/mol-Zr} \cdot \text{hr}$ であった。このポリプロピレンの M_w は $13,000$ であ
った。また、DSC で測定した融点 T_m は 141.6°C であった。IR
分析の結果、ポリマー末端に不飽和結合が存在することを確認した。

20 [ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、 100 ml の脱気乾燥 T
HF で懸濁させた上記末端に不飽和結合を有するポリプロピレン 1
 0 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の T
HF 溶液 (0.5 M) 6.2 ml を加えた。このスラリーをドライボ

ックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥IPAで洗淨し、減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン（PP-B）を得た。

[スチレン／無水マレイン酸共重合]

- 5 密閉したフラスコに前記PP-B 20gを入れ、乾燥スチレン（St）4g、無水マレイン酸（MAH）4gを加えて懸濁させたあと、15.9mlの乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。45℃で2時間攪拌した後、100mlのメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気
10 下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取し、不溶成分としてポリプロピレン-オースチレン・無水マレイン酸共重合体ジブロック共重合体（PP-O-P（St/MAH））を得た。

- このジブロック共重合体の下記式により算出したスチレン・無水マレイン酸共重合体（P（St/MAH））部の重量平均分子量（ M_w^2 ）は
15 2,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : PP部の M_w

M_w^2 : P（St/MAH）部の M_w

- 20 W^1 : St／MAH共重合に使用したPP-Bの重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 84

[触媒成分の予備活性化処理]

メチルアルミノキサンと、*meso*-ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリドとを、ジルコニウム濃度が 0.00011 mmol/l /リットルかつアルミニウムとジルコニウムのモル比（ Al/Zr ）が 350 となる割合でトルエン
5 中で混合し（必要に応じて適当量のトルエンを添加した。）、15 分間攪拌して予備活性化処理を行い触媒溶液を得た。

[重合]

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に精製トルエン 250 ml を装入し、エチレンを毎時 90 リットル 、プロピレンを毎時 110 リットル の割合で流通させ、毎分 600 回転で攪拌しながら 45°C で 10 分間保持した。次いで、反応器に上記触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0.045 mg （ 0.0005 mmol ）装入した。 60°C 、常圧で 20 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加して重合を停止した。重合終了後、希塩酸の
15 メタノール溶液 2 リットル 中に反応液を投入してポリマーを析出させた。さらにメタノールで洗浄を 2 回行った後、得られたポリマーを 130°C で一晚減圧下で乾燥した。得られたエチレン・プロピレンランダム共重合体（EPR）は 2.7 g であり、触媒活性は $16.2 \text{ kg/mol-Zr}\cdot\text{h}$ であった。IR 分析から求めたエチレン
20 含量は 70.7% であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。Mw は $5,600$ であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、 100 ml の脱気乾燥したテトラヒドロフラン（THF）で懸濁させた前記の末端に不飽和

結合を有するE P R 5.0 gを、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-B B N) のT H F溶液 (0.5 M) 14.2 m lを加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥したイソプロピルアルコールで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するE P R (E P R - B) を得た。

[E M A 重合]

密閉したフラスコに上記E P R - B 5.0 gを入れ、乾燥したメタクリル酸エチル (E M A) 77.9 g、T H F 80 m lを加えて懸濁させたあと、9.2 m lの乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で2時間攪拌した後、100 m lのメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取し、不溶成分としてE P R - O - ポリメタクリル酸エチルジブロック共重合体 (E P R - O - P E M A) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したのポリメタクリル酸エチル (P E M A) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は2,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / M_w^1$$

上記式において

M_w^1 : E P R 部の M_w

M_w^2 : P E M A 部の M_w

W^1 : E M A 重合に使用したE P R - B の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 8 5

プロピレン・エチレンブロック共重合体 (B 3) (230℃で測定した MFR = 27 g / 10分、デカン可溶部 = 14.3%) 87 重量部、タルク (C 4) (平均粒径 15 μm) 10 重量部および実施例 8 2 で得られたジブロック共重合体 (PP-O-PEMA) 3 重量部に、イルガノックス™1010、イルガフォス™168、ステアリン酸カルシウムをそれぞれ 0.1 重量部を加え、20 mm φ 二軸押出機にて、窒素雰囲気下、シリンダ温度 200℃で樹脂を熔融混合し、ペレットを製造した。得られたペレットについて、シリンダ温度 200℃、金型温度 40℃、射出圧 1000 kg / cm²の条件で射出成形し、各種物性評価用試験片を得た。得られた試験片を 23℃に 168 時間保持した後に、下記のような試験をした。結果を表 13 に示す。

曲げ弾性率 (FM)

長さ 5 インチ、幅 1 / 2 インチ、厚み 1 / 8 インチの射出成形試験片を用い、ASTM D 638 に準拠して曲げ弾性率を測定した。

アイゾット衝撃強度 (IZ)

ASTM D 258 に準拠して、厚さ 1 / 4 インチの試験片 (後ノッチ) を用いて 23℃で測定した。

熱変形温度 (HDT)

長さ 5 インチ、幅 1 / 4 インチ、厚み 1 / 2 インチの射出成形試験片を用い、ASTM D 648 に準拠して熱変形温度を測定した。

実施例 8 6

Na 型モンモリロナイト 40 g を 70℃の 1000 ml の蒸留水

に分散させた後、この懸濁水中に、12-アミノドデカン酸 20 g と塩酸 2 ml とを 100 ml の蒸留水中で予め混合した溶液を導入し、2 時間、70℃で攪拌し、モンモリロナイトの層間の金属イオンを有機カチオンと交換した。次に、得られた沈殿を濾過し、十分に温水で洗浄し精製を行った後、凍結乾燥、粉碎を行い、有機化モンモリロナイト (C5) 27 g を得た。

プロピレン・エチレンブロック共重合体 (B3) 92 重量部、上記の有機化モンモリロナイト (C5) 5 重量部および実施例 83 で得られたジブロック共重合体 (PP-O-P (St/MAH)) 3 重量部に、
10 イルガノックス™1010、イルガフォス™168、ステアリン酸カルシウムをそれぞれ 0.1 重量部を加え、実施例 85 と同様に、熔融混合、射出成形し、各種物性評価用試験片を得た。得られた試験片を 23℃に 168 時間保持した後に、実施例 85 と同様にして試験をした。結果を表 13 に示す。

15 比較例 17

プロピレン・エチレンブロック共重合体 (B3) 90 重量部、タルク (C4) 10 重量部、およびイルガノックス™1010、イルガフォス™168、ステアリン酸カルシウムをそれぞれ 0.1 重量部用いた以外は、実施例 85 と同様に、熔融混合、射出成形し、各種物性評価用試験片を得た。得られた試験片を 23℃に 168 時間保持した後に、実施例 85 と同様にして試験をした。結果を表 13 に示す。

比較例 18

プロピレン・エチレンブロック共重合体 (B3) 95 重量部と、有機化モンモリロナイト (C5) 5 重量部と、イルガノックス™101

0、イルガフォスTM168、ステアリン酸カルシウムをそれぞれ0.1重量部用いた以外は、実施例85と同様に、溶融混合、射出成形し、各種物性評価用試験片を得た。得られた試験片を23℃に168時間保持した後に、実施例85と同様にして試験をした。結果を表13に示す。

表 1 3

	実施例 8 5	実施例 8 6	比較例 1 7	比較例 1 8
FM (MP a)	1720	1850	1450	1250
I Z (J/m)	43	56	41	52
HDT (°C)	125	131	121	115

実施例 8 7

市販のエチレンプロピレングム (B 4) (商品名: 三井 E P T 3 0 7 0) 9 5 重量部に、亜鉛華 5 重量部、ステアリン酸 1 重量部、タルク (平均粒径 1 5 μ m) 8 0 重量部、酸化チタンを 2 0 重量部、流動パラフィン 2 0 重量部、老化防止剤 N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンを 1 重量部、実施例 8 4 で得られたジブロック共重合体 (E P R - O - P E M A) 5 重量部を 1. 7 リットルのバンバリーミキサーを用い 1 4 0 ~ 1 5 0 °C で 5 分間混合した。得られた未加硫配合ゴムのムーニー粘度 (M L 1+4 (1 0 0 °C)) は 4 4 であった。さらに得られたゴム組成物に、加硫促進剤テトラメチルチウラムモノスルフィドを 0. 5 重量部、加硫促進剤 N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドを 1. 2 重量部、および硫黄 1. 5 重量部を加え、6 インチ ミキシングロール (前口

ール、後ロールともに60℃)で5分間混合し、厚さ3mmのシートを得た。

このようにして得られたシートからプレス成形機を用い、160℃で10分間の、圧縮成形を行い、厚さ2mmの加硫ゴムシートを得た。得られたシートについて、JIS K 6301に基づき、測定温度23℃、引張速度500mm/分の引張試験を行い、破断伸びおよび破断強度を測定した。結果を表14に示す。

比較例 19

エチレンプロピレングム(B4)100重量部、亜鉛華 5重量部、ステアリン酸 1重量部、タルク 80重量部、酸化チタンを20重量部、流動パラフィン20重量部、老化防止剤 N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンを1重量部用いて未加硫配合ゴムを製造した以外は、実施例87と同様にして、加硫ゴムを製造し、破断伸びおよび破断強度を測定した。結果を表14に示す。実施例87に比べ、ムーニー粘度が高く、破断強度が低い。

表 1 4

	実施例 8 7	比較例 1 9
ML 1+4 (100℃)	46	58
破断強度 T B (MPa)	15.3	12.0
破断伸び (%)	520	530

実施例 8 8

[固体触媒成分の調製]

250℃で10時間乾燥したシリカ3.0gを50mlのトルエン

で懸濁状にした後、0℃まで冷却した。その後、メチルアルミノキ
サンのトルエン溶液 ($Al = 1.29 \text{ mmol/ml}$) 17.8 ml
を30分で滴下した。この際、系内の温度を0℃に保った。引き続
き、0℃で30分間反応させ、次いで30分かけて95℃まで昇温
5 し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄
み液をデカンテーション法により除去した。

このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、
トルエン50 mlで再懸濁化した。この系内へビス(1-n-ブチル-3-
メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン
10 溶液 ($Zr = 0.0103 \text{ mmol/ml}$) 11.1 mlを20℃で
30分かけて滴下した。次いで80℃まで昇温し、その温度で2時
間反応させた。その後、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄す
ることにより、1 g当たり2.3 mgのジルコニウムを含有する固体
触媒を得た。

15 [予備重合触媒の調製]

上記のようにして得られた固体触媒4 gをヘキサン400 mlで
再懸濁した。この系内にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液
(1 mmol/ml) 5.0 mlおよび1-ヘキセン0.36 gを加え、
35℃で2時間エチレンの予備重合を行った。予備重合終了後、上
20 澄み液を除去し、固体をヘキサンで3回洗浄し、固体触媒1 g当
たり2.2 mgのジルコニウムを含有し、3 gのポリエチレンが予備重
合された予備重合触媒を得た。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレ

ープに、精製ヘキサン 1 リットルと精製 1-ヘキセン 40 ml を装入し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60℃とし、トリイソブチルアルミニウム 1.5 mmol および上記のように調製した予備重合触媒を、ジルコニウム原子換算で 0.24 mg 添加した。その後エチレンを導入し、全圧 0.9 MPa として重合を開始した。重合開始後はエチレンのみを供給し、全圧 0.9 MPa、80℃で 1.5 時間重合を行った。重合終了後ポリマーを濾過、80℃で一晩乾燥して、200 g のポリマーを得た。ジルコニウム原子当たりの活性は 77 kg / mmol - Zr であった。得られたエチレン・1-ヘキセンランダム共重合体 (P (Et/Hex)) の密度は 0.925 g / cm³ であり、IR 分析の結果、1-ヘキセン含量は 2.5 モル%であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。GPC により測定した Mw は 144,000 であった。

[ポリマー末端の変換]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥テトラヒドロフラン (THF) で懸濁させた前記末端に不飽和結合を有する PE 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) の THF 溶液 (0.5 M) 2.2 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥イソプロプルアルコール (IPA) で洗浄し減圧乾燥した。

得られたポリマーのうち、10 g を 25 ml の脱気乾燥 THF 中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で 1 ml の水に溶解させた 0.2 g の NaOH と 0.3 ml のメタノールとを加えた。次いで 0.8

5 ml の 30% H_2O_2 を 0℃ で滴下した。これを 40℃ で 6 時間反応させた後、メタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを 100 ml のメタノールで 2 時間還流させた後、50℃ で 8 時間減圧下で乾燥した。IR 分析から、ポリマー末端は、水酸基で修飾され、不飽和結合が存在しないことを確認した。

[エチレンオキサイド重合]

前記末端に水酸基を含有する P (Et/Hex) (P (Et/Hex) - OH) 7
13 g と、EP 0 791 600 公開公報の 32 頁に記載された方法
10 と同様にして合成したテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホス
フォニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロ キシド {[(Me₂N)₃
P = N]₄P + OH⁻} 31.0 mg を、温度測定管、圧力計、攪拌装置
及びエチレンオキシド導入管を装備した実容積 1500 ml のオー
トクレーブに仕込んだ。その後反応容器内を乾燥窒素で置換し、内
15 容物を 125℃ まで昇温して、反応時圧力が 0.5 MPa (絶対圧)
前後を保つようにエチレンオキシド 30 g を間欠的に供給しながら
同温度で 12 時間反応させた。その後、残留する未反応のエチレン
オキシドを減圧下で留去して、エチレン・1-ヘキセン共重合体 - O
- ポリエチレングリコールジブロック共重合体 (P (Et/Hex) - O -
20 PEG) 738 g を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したポリエチレング
リコール (PEG) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は 5,000 であ
った。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : P (Et/Hex) 部の M_w

M_w^2 : P E G 部の M_w

W^1 : E G 重合に使用した P (Et/Hex) - O H の重量

5 W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

実施例 8 9

[触媒の予備活性化]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、(N-t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタンジクロ
10 ライドをチタン原子が 0.023 mmol となるように秤量し、これ
にトリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレー
のトルエン溶液をホウ素原子が 0.69 mmol となるように加えた。
これに適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、チタン濃
15 度が 0.00046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレ
ープに、精製ヘプタン 750 ml と精製 1-オクテン 35 ml を装入
し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60℃ とし、トリイ
20 ソブチルアルミニウム 0.375 mmol および上記触媒溶液を、チ
タン原子当たり 0.00075 mmol 添加した。その後エチレンを
導入し、全圧 0.9 MPa として重合を開始した。その後はエチレン
のみを供給した。重合中に温度の急激な上昇が見られたときに、エ
チレン供給を止めて温度が 70℃ まで下がるのを待つという操作を

2 回行った。重合は、全圧を 0.5 M p a から 0.9 M p a の範囲、
温度を 70℃ から 85℃ の範囲で 6 分間重合を行った。所定時間経
過したところでイソプロパノールを添加して反応を停止した。脱圧
後ポリマー溶液を取り出して 4 リットルのメタノール中に移し、十
5 分攪拌した。固体部を濾過により採取し、メタノールで洗浄した後、
窒素流通下、120℃、500 mm H g で 12 時間乾燥した。

以上のようにして得られたエチレン・オクテンランダム共重合体
は 66.0 g であり、活性は 880 k g / m m o l - T i · h r であ
った。このエチレン・オクテンランダム共重合体 (E O R) の I R
10 分析の結果、オクテン含量は 12.6 モル% であり、ポリマー末端
には不飽和結合が存在していた。また、M w は 132,400 であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 m l の脱気乾燥 T
H F で懸濁させた前記末端に不飽和結合を有する E O R 20 g を、
15 磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-B B N の T H F 溶液
(0.5 M) 2.4 m l を加えた。このスラリーをドライボックス中、
55℃ で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 I P A で洗浄し、減
圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・オクテンラン
ダム共重合体 (E O R - B) を得た。

20 [メタクリル酸メチル重合]

密閉したフラスコに前記 E O R - B 20 g を入れ、乾燥メタクリ
ル酸メチル (M M A) 11.6 g、T H F 80 m l を加えて懸濁させ
たあと、1.6 m l の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて
室温で 2 時間攪拌した後、100 m l のメタノールを加えて反応を

停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取し、不溶成分としてEOR-O-ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体(EOR-O-PMMA)を得た。

- 5 このジブロック共重合体の下記式により算出したポリメタクリル酸メチル(PMMA)部の重量平均分子量(M_w^2)は5,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

- 10 M_w^1 : EOR部の M_w

M_w^2 : PMMA部の M_w

W^1 : MMA重合に使用したEOR-Bの重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

- 15 実施例 90

[触媒成分の予備活性化処理]

- メチルアルミノキサンとジフェニルシリレンビス(2,7-ジメチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリドをトルエン中、
 20 ジルコニウム濃度が0.00011mmol/リットルかつアルミニウムとジルコニウムのモル比(A1/Zr)が350となる割合で混合し(必要に応じて適量のトルエンを添加した。)、15分間攪拌して予備活性化処理を行い、触媒溶液を調製した。

[重合]

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製反応器に精製ト

ルエン 400 ml を装入し、プロピレンを毎時 100 リットルの割合で流通させ、毎分 600 回転で攪拌しながら 45℃ で 10 分間保持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 19.4 mg を装入した。さらに、上記触媒溶液をジルコニウム原子換算で 0.36 mg 装入し、50℃ に昇温した。50℃、常圧で 20 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加して重合を停止した。重合終了後、希塩酸のメタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。さらにメタノールで洗浄を 2 回行った後、得られたポリマーを 80℃ で一晩減圧下で乾燥した。得られたポリプロピレン (PP) は 21.8 g であり、触媒活性は 16.4 kg/mmole-Zr·h であった。DSC で測定した融点 (T_m) は 149.1℃ であり、GPC で測定した M_w は 106,000 であった。IR 分析の結果、ポリマー末端に不飽和結合が存在することを確認した。

15 [ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端に不飽和結合を有する PP 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 3.0 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、20 55℃ で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥 IPA で洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するポリプロピレン (PP-B) を得た。

[アクリル酸-2-ヒドロキシエチル重合]

密閉したフラスコに前記 PP-B 20 g を入れ、乾燥 HEA (ア

クリル酸-2-ヒドロキシエチル) 16.8 g、THF 80 ml を加えて懸濁させたあと、1.9 ml の乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて室温で3時間攪拌した後、100 ml のメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトンとヘプタンとの混合溶媒で抽出分取し、不溶成分としてPP-O- (ポリアクリル酸-2-ヒドロキシエチル) ジブロック共重合体 (PP-O-PHEA) を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したポリアクリル酸-2-ヒドロキシエチル (PHEA) 部の重量平均分子量 (M_w^2) は5,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

M_w^1 : PP部の M_w

15 M_w^2 : PHEA部の M_w

W^1 : HEA重合に使用したPP-Bの重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

以下の実施例91～93において各物性は以下のように測定した。

20 分散粒子径

ハネウエル社製マイクロトラックを用いて測定した

分散安定性

実施例で得られた水性樹脂分散体を密閉可能なガラス瓶に入れ、室温下静置し、1ヶ月後に水相と樹脂相に分離していないかどうか

を確認した。

耐A1ヒートシール強度測定方法

各分散物をバーコーターを使用して、アルミ箔（ $50\mu\text{m}$ ）に塗布、風乾した後、 200°C にセットしたエア・オーブン中で10秒間加熱し、均一な塗膜を有する塗工箔を得た。この塗工箔とLLDPEシート（アコス工業（株）製、厚さ： $300\mu\text{m}$ ）をJIS Z 1707に準拠した方法により $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で1秒間、 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけて熱接着し、さらに15mm幅に切断し試料とした。この試料を 23°C の測定温度下で 180° 剥離試験に供し、接着強度を測定した（引っ張り速度： $300\text{mm}/\text{分}$ ）。

実施例91

実施例88で得られたジブロック共重合体（P(Et/Hex)-O-P EG）40gと、変性ポリオレフィンとして、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン（プロピレン／エチレン：98／2モル比、無水マレイン酸含量：4.0重量％、粘度平均分子量：17,000、密度： $0.919\text{g}/\text{cm}^3$ 、融点： 136°C 、軟化点： 143°C 、熔融粘度（ 180°C ）： 500cps ）4gと、界面活性剤としてオレイン酸カリウム1.2gとを室温で混合した後、ラボプラストミル（設定温度： 200°C ）にて5分間熔融混練し、次いで水酸化カリウムの18.7％水溶液を1.4g添加し、更に5分間熔融混練した。続いて、内容物を取り出し、固形状の乳化物を 60°C の温水中で分散させて水性樹脂分散体を得た。得られた水性樹脂分散体について、分散粒子径、分散安定性および耐A1ヒートシール強度を測定した。結果を表15に示す。

実施例 9 2

実施例 8 9 で得られたジブロック共重合体 (E O R - O - P M M A) を用いた以外は実施例 9 1 と同様にして水性樹脂分散体を得た。得られた水性樹脂分散体について、分散粒子径、分散安定性および耐 A 1 ヒートシール強度を測定した。結果を表 1 5 に示す。

実施例 9 3

実施例 9 0 で得られたジブロック共重合体 (P P - O - P H E A) を用いた以外は実施例 9 1 と同様にして水性樹脂分散体を得た。得られた水性樹脂分散体について、分散粒子径、分散安定性および耐 A 1 ヒートシール強度を測定した。結果を表 1 5 に示す。

表 1 5

	分散粒子径 (μ m)	分散安定性 (1 月後の分離状態)	対 A 1 ヒートシール強度 (kg/15mm)
実施例 9 1	0.6	分離なし	2.0
実施例 9 2	0.6	分離なし	1.8
実施例 9 3	0.8	分離なし	1.5

実施例 9 4

[触媒の予備活性化]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、(N-t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタンジクロライドをチタン原子が 0.023 mmol となるように秤量し、これにトリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレート
のトルエン溶液をホウ素原子が 0.69 mmol となるように加えた。これに適当量のトルエンを添加して全量を 50 ml とし、チタン濃

度が 0.00046 mmol/ml である触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブに、精製ヘプタン 750 ml と精製 1-オクテン 35 ml を装入し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 60°C とし、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol および上記触媒溶液を、チタン原子換算で 0.00075 mmol 添加した。その後エチレンを導入し、全圧 0.9 MPa として重合を開始した。重合開始後はエチレンのみを供給した。重合中に温度の急激な上昇が見られたときに、エチレン供給を止めて温度が 70°C まで下がるのを待つという操作を 2 回行った。重合は、全圧を 0.5 MPa から 0.9 MPa の範囲、温度を 70°C から 85°C の範囲で 6 分間重合を行った。所定時間経過したところでイソプロパノールを添加して反応を停止した。脱圧後ポリマー溶液を取り出して 4 リットルのメタノール中に移し、十分攪拌した。固体部を濾過により採取し、メタノールで洗浄した後、窒素流通下、 120°C 、 500 mmHg で 12 時間乾燥した。

以上のようにして得られたエチレン・オクテンランダム共重合体は 66.0 g であり、活性は $880 \text{ kg/mol-Ti}\cdot\text{hr}$ であった。このエチレン・オクテンランダム共重合体 (EOR) の IR 分析の結果、オクテン含量は 12.6 モル% であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。また、 M_w は 132,400 であった。

[ポリマー末端の変換]

アルゴンを満たしたドライボックス中、 100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記末端に不飽和結合を有する EOR 20 g を、

磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) の THF 溶液 (0.5 M) 2.4 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥イソプロピルアルコール (IPA) で洗浄し、減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・オクテンランダム共重合体 (EOR-B) を得た。

前記 EOR-B 10 g を脱気乾燥 THF 50 ml で懸濁させ、窒素雰囲気下、0.2 g の NaOH を含有する水溶液 1.0 ml とメタノール 0.3 ml を加えた。0℃に冷却して H₂O₂ (30%) 水溶液 0.8 ml を滴下し、40℃で6時間反応させた後、メタノール 100 ml を加えて反応を停止した。得られたポリマーを濾別し、100 ml のメタノール中で2時間加熱還流させた後、再び濾別した。これを50℃で8時間減圧乾燥させた。メタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させて、末端に OH 基を含有する EOR (EOR-OH) を得た。

[カプロラクトン重合]

前記 EOR-OH 3.5 g をドライボックス中、乾燥トルエンで懸濁させた。これに過剰の n-ブチルリチウムを加え、12時間攪拌した後、濾過およびトルエン洗浄を繰り返して対応するリチウムオキシドを得た。この固体をトルエンでリスラリーし、3当量のジエチルアルミニウムクロリドを加えて12時間反応させることにより EOR-アルミニウムオキシド (EOR-OAlEt₂) を得た。トルエンおよびヘキサンで洗浄し、濾過した後、このポリマーをトルエン 80 ml で懸濁させ、精製カプロラクトン 2.4 g を加えて室温

で2.1時間反応させた。メタノール100mlを加えて反応を停止した後、酸性メタノール中でポリマーを析出させ、ソックスレー抽出器を用いて可溶部をアセトンで抽出除去することにより、EOR-
 5 O-ポリカプロラクトンジブロック共重合体(EOR-O-PC
 L)を得た。

このジブロック共重合体の下記式により算出したのポリカプロラク
 トン(PC L)部の重量平均分子量(M_w^2)は5,000であっ
 た。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

10 上記式において

M_w^1 : EOR部の M_w

M_w^2 : PC L部の M_w

W^1 : カプロラクトン重合に使用したEOR-OA1Et₂の重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

15 をそれぞれ示す。

実施例 9 5

[触媒の予備活性化]

窒素置換を十分行ったガラス容器に、(N-t-ブチルアミド)(テトラ
 メチル- η^5 -シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタンジクロ
 20 ライドをチタン原子が0.023mmolとなるように秤量し、これ
 にトリフェニルメチルペンタキスペンタフルオロフェニルボレー
 のトルエン溶液をホウ素原子が0.69mmolとなるように加えた。
 これに適当量のトルエンを添加して全量を50mlとし、チタン濃
 度が0.00046mmol/mlである触媒溶液を調製した。

[オレフィン重合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブに、精製ヘプタン 7 5 0 m l と精製 1-オクテン 3 5 m l を装入し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を 6 0 °C とし、トリイソブチルアルミニウム 0 . 3 7 5 m m o l および上記触媒溶液を、チタン原子換算で 0 . 0 0 0 7 5 m m o l 添加した。その後エチレンを導入し、全圧 0 . 9 M P a とし、重合を開始した。重合開始後はエチレンのみを供給した。重合中に温度の急激な上昇が見られたときに、エチレン供給を止めて温度が 7 0 °C まで下がるのを待つという操作を 2 回行った。重合は、全圧を 0 . 5 M p a から 0 . 9 M p a の範囲、温度を 7 0 °C から 8 5 °C の範囲で 6 分間重合を行った。所定時間経過したところでイソプロパノールを添加して反応を停止した。脱圧後ポリマー溶液を取り出して 4 リットルのメタノール中に移し、十分攪拌した。固体部を濾過により採取し、メタノールで洗浄した後、窒素流通下、1 2 0 °C、5 0 0 m m H g で 1 2 時間乾燥した。

以上のようにして得られたエチレン・オクテンランダム共重合体は 6 6 . 0 g であり、活性は 8 8 0 k g / m m o l - T i · h であった。このエチレン・オクテンランダム共重合体 (E O R) の I R 分析の結果、オクテン含量は 1 2 . 6 モル%であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在していた。また、M_wは 1 3 2 , 4 0 0 であった。

[ヒドロホウ素化]

アルゴンを満たしたドライボックス中、1 0 0 m l の脱気乾燥 T H F で懸濁させた前記 E O R 2 0 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-B B N の T H F 溶液 (0 . 5 M) 2 . 4 m l を加

えた。このスラリーをドライボックス中、55℃で5時間攪拌した後、濾過し、脱気乾燥IPAで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン・オクテンランダム共重合体（EOR-B）を得た。

5 [スチレン／無水マレイン酸共重合]

密閉したフラスコに前記EOR-B 20gを入れ、乾燥スチレン（St）10g、無水マレイン酸（MAH）10g、THF 80mlを加えて懸濁させたあと、1.6mlの乾燥酸素を吹き込んで反応を開始した。続いて45℃で5時間攪拌した後、1.00mlのメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘプタンで抽出分取し、不溶成分としてEOR-Oースチレン・無水マレイン酸共重合体ジブロック共重合体（EOR-O-P（St/MAH））を得た。

15 このジブロック共重合体の下記式により算出したスチレン・無水マレイン酸共重合体（P（St/MAH））部の重量平均分子量（ M_w^2 ）は5,000であった。

$$M_w^2 = M_w^1 \cdot (W^2 - W^1) / W^1$$

上記式において

20 M_w^1 : EOR部の M_w

M_w^2 : P（St/MAH）部の M_w

W^1 : St／MAH酸共重合に使用したEOR-Bの重量

W^2 : ジブロック共重合体の収量

をそれぞれ示す。

以下の実施例 9 6、9 7 において各物性は以下のように測定した。

分散粒子径

ハネウエル社製マイクロトラックを用いて測定した。

分散安定性

- 5 実施例で得られた油性樹脂分散体を密閉可能なガラス瓶に入れ、室温下静置し、1 ヶ月後に溶剤相と樹脂相に分離していないかどうかを確認した。

対 A 1 ヒートシール強度測定方法

- 各分散物をバーコーターを使用して、アルミ箔（50 μm ）に塗
10 布、風乾した後、200 $^{\circ}\text{C}$ にセットしたエア・オーブン中で10秒間加熱し、均一な塗膜を有する塗工箔を得た。この塗工箔とLLDP
PEシート（アコス工業（株）製、厚さ：300 μm ）をJIS Z
1707 に準拠した方法により100～200 $^{\circ}\text{C}$ の温度で1秒間、
1 kg/cm^2 の圧力をかけて熱接着し、さらに15 mm幅に切断し
15 試料とした。この試料を23 $^{\circ}\text{C}$ の測定温度下で180 $^{\circ}$ 剥離試験に
供し、接着強度を測定した（引っ張り速度：300 $\text{mm}/\text{分}$ ）。

実施例 9 6

- 実施例 9 4 で得られたブロック共重合体（EOR-O-PCl）
55 g とトルエン 495 g を攪拌機を備えた1リットルガラスオー
20 トクレーブに入れ、130 $^{\circ}\text{C}$ に過熱して樹脂を完全に溶解した後、
85 $^{\circ}\text{C}$ までを1時間、85 $^{\circ}\text{C}$ から40 $^{\circ}\text{C}$ までを4.5時間、40 $^{\circ}\text{C}$ か
ら30 $^{\circ}\text{C}$ までを30分で降温し、油性樹脂分散体を得た。得られた
油性樹脂分散体について、分散粒子径、分散安定性および耐 A 1 ヒ
ートシール強度を測定した。結果を表 1 6 に示す。

実施例 9 7

実施例 9 5 で得られたジブロック共重合体（E O R－O－P（St/M AH））を用いた以外は実施例 9 6 と同様にして油性樹脂分散体を得た。得られた油性樹脂分散体について、分散粒子径、分散安定性および耐 A 1 ヒートシール強度を測定した。結果を表 1 6 に示す。

表 1 6

	分散粒子径 (μ m)	分散安定性 (1 月後の分離状態)	対 A1 ヒートシール強度 (kg/15mm)
実施例 9 6	9	分離なし	1.8
実施例 9 7	12	分離なし	2.5

10

請 求 の 範 囲

1.

下記一般式 (I) で表されることを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) ;



(式中、 $P O^1$ は炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるセグメントを示し、

g^1 はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、

B^1 は不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントを示す。)。

2.

上記セグメント $P O^1$ は、分岐状オレフィン、環状オレフィン、共役ジエン、非共役ポリエンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマー、必要に応じて炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状 α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンを重合させて得られたポリオレフィンセグメントである請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)。

3.

上記セグメント $P O^1$ は、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを重合させて得られ、長鎖分岐を含むポリオレフィンセグメントである請求の範囲第 1 項に記載の

オレフィン系ブロック共重合体 (A-1)。

4.

上記セグメント PO^1 は、重量平均分子量が 2000 未満である請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)。

5 5.

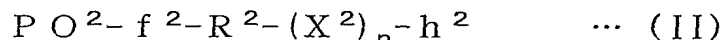
上記セグメント B^1 は、重量平均分子量が 500 未満である請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)。

6.

上記結合部 g^1 が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、上記セグメント B^1 が連鎖重合で得られたものである請求の範囲第 1 項ないし第 5 項のいずれかに記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)。

7.

下記一般式 (II) で表されることを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-2)；



(式中、 PO^2 は炭素原子数 2 ～ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるポリオレフィンセグメントを示し、

f^2 はエーテル結合、エステル結合またはアミド結合を示し、

20 R^2 は連鎖重合反応で得られる官能性セグメントを示し、

X^2 はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、

h^2 はアミノ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、アルデヒド基、

水酸基、カルボキシル基、酸無水基、シラノール基、スルホン酸基およびエポキシ基から選ばれる極性基を示し、

n は 0 または 1 を示す。)。

8.

- 5 前記セグメント PO^2 は重量平均分子量が 2,000 未満である請求の範囲第 7 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-2)。

9.

上記極性基 h^2 がアミノ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、アルデヒド基またはカルボキシル基であり、 n が 0 である請求の範囲

- 10 第 7 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)。

10.

上記極性基 h^2 がハロゲン原子、イソシアネート基またはアルデヒド基であり、 n が 0 である請求の範囲第 7 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-1)。

- 15 11.

片末端に 13 族元素が結合したポリオレフィンの存在下に連鎖重合活性種を発生させ連鎖重合性モノマーを連鎖重合させて、下記一般式 (IIb) で表される連鎖重合活性種を末端に有するオレフィン系ブロック共重合体 (A-2b) を製造し、

- 20 $PO^2-f^2-R^2-O-Z \quad \cdots (IIb)$

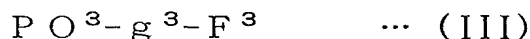
(式中、 PO^2 、 f^2 および R^2 は、請求の範囲第 7 項に記載の一般式 (II) 中の PO^2 、 f^2 および R^2 とそれぞれ同義であり、 Z は連鎖重合活性種を示す。)

次いで、前記オレフィン系ブロック共重合体 (A-2b) の連鎖重合

活性種を、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基に置換し、必要に応じて、前記酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基を末端に有するオレフィン系ブロック共重合体と、分子内に前記官能基と反応しうる官能基を2つ以上有する化合物とを反応させて請求の範囲第7項に記載のオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体（A-2）の製造方法。

12.

下記一般式（III）で表されることを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体（A-3）；



（式中、 $P O^3$ は炭素原子数2～20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるポリオレフィンセグメントを示し、

g^3 はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、

F^3 は不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮合反応、イオン反応または付加反応で得られる極性セグメントを示す。）。

20 13.

上記結合部 g^3 は尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合である請求の範囲第12項に記載のオレフィン系ブロック共重合体（A-3）。

14.

上記セグメント F^3 がモノマー単位の結合構造がモノマー単位を中心からみて対称である請求の範囲第 1 2 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-3)。

1 5.

- 5 上記セグメント F^3 が両性電解質モノマーの縮合反応、イオン反応または付加反応により得られたものである請求の範囲第 1 2 項ないし第 1 4 項のいずれかに記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-3)。

1 6.

- 10 上記セグメント F^3 はモノマー単位が脂環または芳香環を含む請求の範囲第 1 2 項ないし第 1 5 項のいずれかに記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-3)。

1 7.

- 15 上記セグメント $P O^3$ の分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下である請求の範囲第 1 2 項ないし第 1 6 項のいずれかに記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-3)。

1 8.

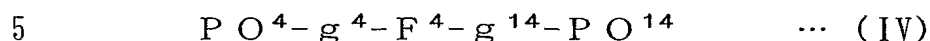
- 20 片末端に 1 3 族元素が結合したポリオレフィンの末端の 1 3 族元素を、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基に置換して、末端に官能基を有するポリオレフィンを製造し、

次いで前記末端に官能基を有するポリオレフィンと、該末端の官能基と反応し得る官能基を末端に有する極性重合体とを反応させて請求の範囲第 1 2 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) の製造

方法。

19.

下記一般式 (IV) で表されることを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-4) ;



(式中、 P O^4 および P O^{14} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位からなるポリオレフィンセグメントを示し、

10 g^4 および g^{14} は互いに同一でも異なってもよく、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、

F^4 は不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮合反応、イオン反応または付加反応で得られる極性セグメントを示す。) 。

15 20.

上記結合部 g^4 および結合部 g^{14} は尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合である請求の範囲第 19 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-4) 。

21.

20 上記セグメント F^4 中のモノマー単位の結合構造がモノマー単位の中心からみて対称である請求の範囲第 19 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) 。

22.

上記セグメント F^4 が両性電解質モノマーの縮合反応、イオン反応

または付加反応により得られたものである請求の範囲第 19 項ないし第 21 項のいずれかに記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-4)。

23. 上記セグメント F^4 はモノマー単位に脂環または芳香環を含む請求の範囲第 19 項ないし第 22 項のいずれかに記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-4)。

24. 上記セグメント PO^4 およびセグメント PO^{14} の分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 以下である請求の範囲第 19 項ないし第 23 項のいずれかに記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-4)。

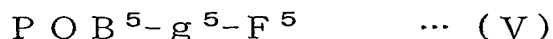
10 25.

片末端に 13 族元素が結合したポリオレフィンの末端の 13 族元素を、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子またはハロゲン原子を含む官能基に置換して、末端に官能基を有するポリオレフィンを製造し、

次いで前記末端に官能基を有するポリオレフィンと、該末端の官能基と反応し得る官能基を両末端に有する極性重合体とを反応させて請求の範囲第 19 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-4) の製造方法。

26.

20 下記一般式 (V) で表されることを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) ;



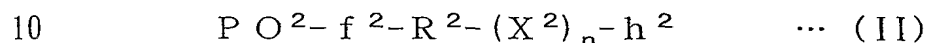
(式中、 POB^5 は請求の範囲第 7 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) から誘導されるジブロックセグメントを示し、

g^5 は、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、

F^5 は、不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮合反応、イオン反応または付加反応で得られる極性セグメントを示す。) 。

27.

請求の範囲第11項に記載の方法で下記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) を製造し、

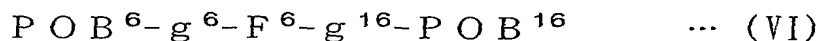


(式中、 $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n は、請求の範囲第7項に記載の一般式 (II) 中の $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n とそれぞれ同義である。)

次いで、前記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、該共重合体 (A-2) の末端官能基 h^2 と反応し得る官能基を片末端に有する極性重合体とを反応させて請求の範囲第26項に記載のオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-5) の製造方法。

28.

20 下記一般式 (VI) で表されることを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-6) ；



(式中、 $P O B^6$ および $P O B^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、請求の範囲第7項に記載のオレフィン系ブロック共重合体

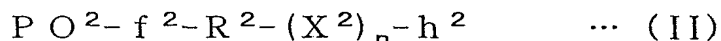
(A-2) から誘導されるジブロックセグメントを示し、

g^6 および g^{16} は、互いに同一でも異なってもよく、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、

- 5 F^6 は、炭化水素からなるセグメント、または不飽和炭化水素もしくはヘテロ原子を含むセグメントであって、縮合反応、イオン反応もしくは付加反応で得られる極性セグメントを示す。) 。

29.

- 請求の範囲第11項に記載の方法で下記一般式 (II) で表される
10 オレフィン系ブロック共重合体 (A-2) を製造し、

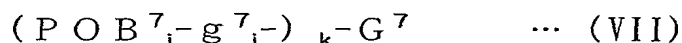


(式中、 $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n は、それぞれ請求の範囲第7項に記載の一般式 (II) 中の $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n と同義である。)

- 15 次いで、前記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、該共重合体 (A-2) の末端官能基 h^2 と反応し得る官能基を両末端に有する極性重合体とを反応させて請求の範囲第28項記載のオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-6) の製造方法。

20 30.

下記一般式 (VII) で表されることを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-7) ；



(式中、 $P O B^7_i$ は、互いに同一でも異なってもよく、請求の

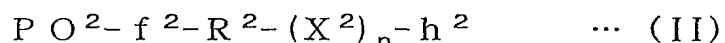
範囲第 7 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) から誘導されるジブロックセグメントまたは請求の範囲第 14 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) から誘導されるジブロックセグメントを示し、

- 5 g^7_i は、互いに同一でも異なっていてもよく、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、シリルエーテル結合またはカルボニル結合を示し、

G^7 は、不飽和炭化水素またはヘテロ原子を含む多価の基を示し、
 i は 1 ~ 5 の整数であり、 k は 2 ~ 500 の整数である。) 。

10 3 1 .

請求の範囲第 11 項に記載の方法で下記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) を製造し、

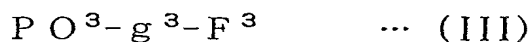


- (式中、 $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n は、それぞれ請求の
 15 範囲第 7 項に記載の一般式 (II) 中の $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n と同義である。)

- 次いで、前記一般式 (II) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-2) と、多官能性化合物または多官能性重合体とを反応させて請求の範囲第 30 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体 (A-7) の製造方法。
 20

3 2 .

請求の範囲第 18 項に記載の方法で下記一般式 (III) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-3) を製造し、

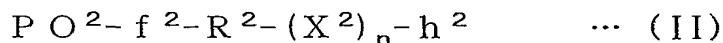


(式中、 $P O^3$ 、 g^3 および F^3 は、それぞれ請求の範囲第12項に記載の一般式(III)中の $P O^3$ 、 g^3 および F^3 と同義である。)

次いで、前記一般式(III)で表されるオレフィン系ブロック共重合体(A-3)と、多官能性化合物または多官能性重合体とを反応させて請求の範囲第30項に記載のオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体(A-7)の製造方法。

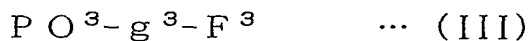
33.

請求の範囲第11項に記載の方法で下記一般式(II)で表されるオレフィン系ブロック共重合体(A-2)を製造するとともに、



(式中、 $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n は、請求の範囲第7項に記載の一般式(II)中の $P O^2$ 、 f^2 、 R^2 、 X^2 、 h^2 および n と同義である。)

請求の範囲第18項に記載の方法で下記一般式(III)で表されるオレフィン系ブロック共重合体(A-3)を製造し、



(式中、 $P O^3$ 、 g^3 および F^3 は、請求の範囲第12項に記載の一般式(III)中の $P O^3$ 、 g^3 および F^3 と同義である。)

次いで、前記一般式(II)で表されるオレフィン系ブロック共重合体(A-2)と、前記一般式(III)で表されるオレフィン系ブロック共重合体(A-3)と、多官能性化合物または多官能性重合体とを反応させて請求の範囲第30項に記載のオレフィン系ブロック共重合

体を製造することを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体（A-7）の製造方法。

34.

末端に水酸基を有するポリオレフィンと、有機リチウム化合物または有機リン化合物とを反応させて下記一般式（VIII）で表される末端にリチウムまたはリン含有基を有するポリオレフィンとし、



（式中、 PO^g は重量平均分子量が $1,000 \sim 10,000,000$ であるポリオレフィンセグメントを示し、LP はリチウムまたはリン含有基を示す。）

次いで、該末端にリチウムまたはリン含有基を有するポリオレフィンの存在下に（メタ）アクリル酸エステルをアニオン重合させて、ポリオレフィンセグメントとポリ（メタ）アクリル酸エステルセグメントとからなるオレフィン系ブロック共重合体を製造することを特徴とするオレフィン系ブロック共重合体（A-8）の製造方法。

35.

請求の範囲第1項に記載の一般式（I）で表されるオレフィン系ブロック共重合体（A-1）からなることを特徴とする接着用樹脂。

36.

上記オレフィン系ブロック共重合体（A-1）が、一般式（I）中のセグメント B^1 の重量平均分子量が 500 未満である請求の範囲第35項に記載の接着用樹脂。

37.

上記接着用樹脂が、ホットメルト接着剤である請求の範囲第35

項または第 3 6 項に記載の接着用樹脂。

3 8 .

請求の範囲第 1 項に記載の一般式 (I) で表されるオレフィン系
ブロック共重合体 (A-1) と粘着性付与樹脂 (B) とを含み、オレフ
5 イン系ブロック共重合体 (A-1) と粘着性付与樹脂 (B) との合計量
1 0 0 重量部に対して、オレフィン系ブロック共重合体 (A-1) を 1
0 ~ 9 0 重量部、粘着性付与樹脂 (B) を 9 0 ~ 1 0 重量部と含む
ことを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

3 9 .

10 請求の範囲第 1 項に記載の一般式 (I) で表されるオレフィン系
ブロック共重合体 (A-1) からなることを特徴とする成形体。

4 0 .

請求の範囲第 1 項に記載の一般式 (I) で表されるオレフィン系
ブロック共重合体 (A-1) と、該共重合体 (A-1) 以外の熱可塑性樹
15 脂 (C) とを含むオレフィン重合体組成物 (D) からなることを特
徴とする成形体。

4 1 .

上記成形体が建材・土木用である請求の範囲第 3 9 項または第 4
0 項に記載の成形体。

20 4 2 .

上記成形体が自動車用内外装材またはガソリントankである請求
の範囲第 3 9 項または第 4 0 項に記載の成形体。

4 3 .

上記成形体が電気・電子部品である請求の範囲第 3 9 項または第

4 0 項に記載の成形体。

4 4 .

上記成形体が医療・衛生用成形体である請求の範囲第 3 9 項または第 4 0 項に記載の成形体。

5 4 5 .

上記成形体が雑貨成形体である請求の範囲第 3 9 項または第 4 0 項に記載の成形体。

4 6 .

上記成形体が環境崩壊性樹脂成形体である請求の範囲第 3 9 項または第 4 0 項に記載の成形体。

4 7 .

上記成形体がフィルムまたはシートである請求の範囲第 3 9 項または第 4 0 項に記載の成形体。

4 8 .

15 組成の異なる 2 層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらの層のうち少なくとも 1 層が請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) からなる層であることを特徴とするフィルムまたはシート。

4 9 .

20 組成の異なる 2 層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらの層のうち少なくとも 1 層が、請求の範囲第 1 項に記載の一般式 (I) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) と、該共重合体 (A-1) 以外の熱可塑性樹脂 (C) とを含むオレフィン重合体組成物 (D) からなる層であることを特徴とす

るフィルムまたはシート。

5 0 .

請求の範囲第 1 項に記載の一般式 (I) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) からなることを特徴とする改質剤。

5 5 1 .

上記改質剤が、樹脂用、ゴム用、潤滑油用、ワックス用、セメント用またはインキ・塗料用である請求の範囲第 5 0 項に記載の改質剤。

5 2 .

10 上記改質剤がフィラー分散性改良材である請求の範囲第 5 0 項に記載の改質剤。

5 3 .

請求の範囲第 1 項に記載の一般式 (I) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) と、フィラーとからなることを特徴とする
15 フィラー含有樹脂組成物。

5 4 .

炭素原子数が 2 ～ 2 0 のオレフィンを重合または共重合した後、前記重合により得られたポリオレフィンとフィラーとの存在下に、連鎖重合性モノマーを重合または共重合して請求の範囲第 5 3 項に
20 記載のフィラー含有樹脂組成物を得ることを特徴とするフィラー含有樹脂組成物の製造方法。

5 5 .

請求の範囲第 1 項に記載の一般式 (I) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A-1) が液相に分散されてなることを特徴とする

分散体。

5 6 .

請求の範囲第 1 項に記載の一般式 (I) で表されるオレフィン系
ブロック共重合体 (A-1) と、該共重合体 (A-1) 以外の熱可塑性樹
5 脂 (C) とを含むオレフィン系重合体組成物 (D) が液相に分散さ
れてなることを特徴とする分散体。

5 7 .

上記分散体が、水性樹脂分散体である請求の範囲第 5 5 項または
第 5 6 項に記載の分散体。

10 5 8 .

上記分散体が、油性樹脂分散体である請求の範囲第 5 5 項または
第 5 6 項に記載の分散体。

図 1

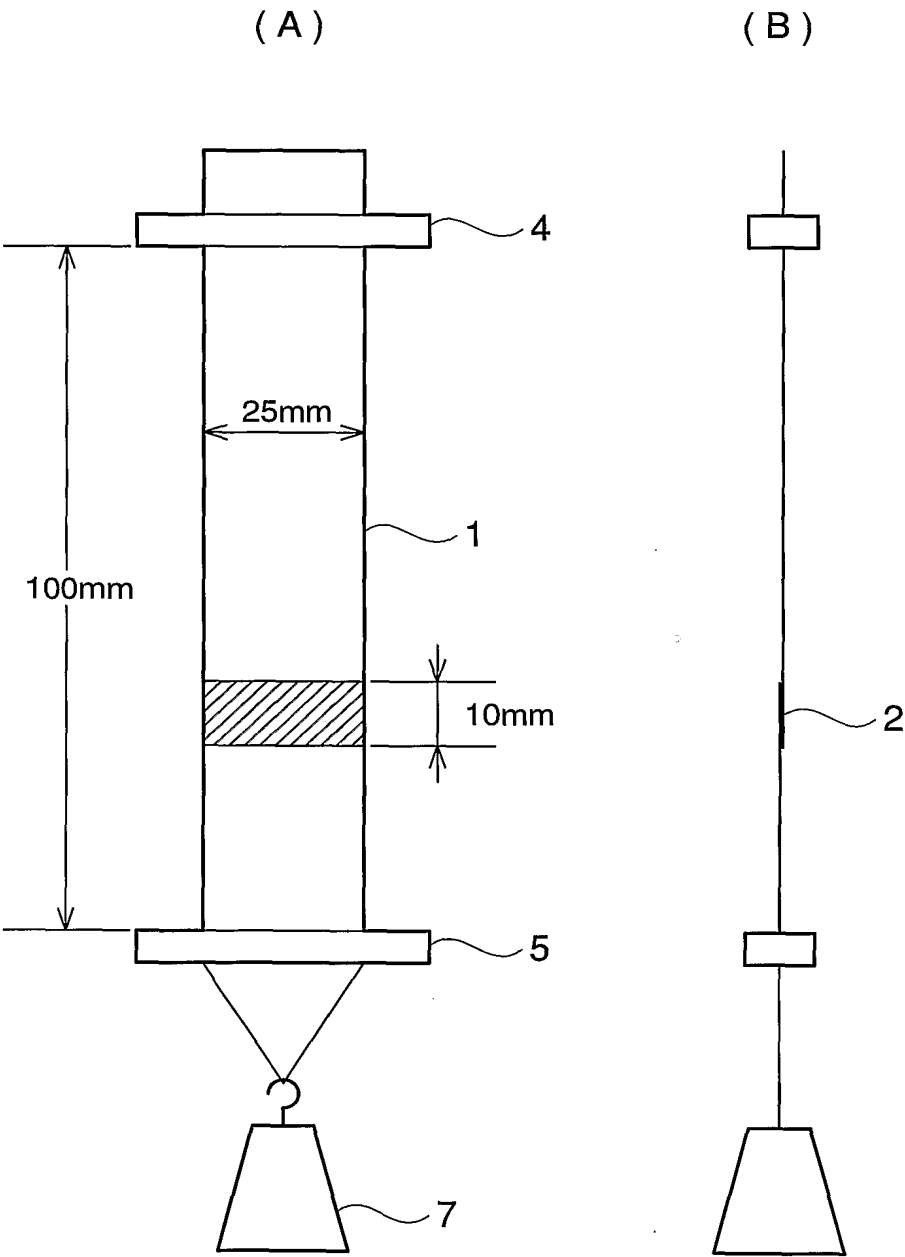
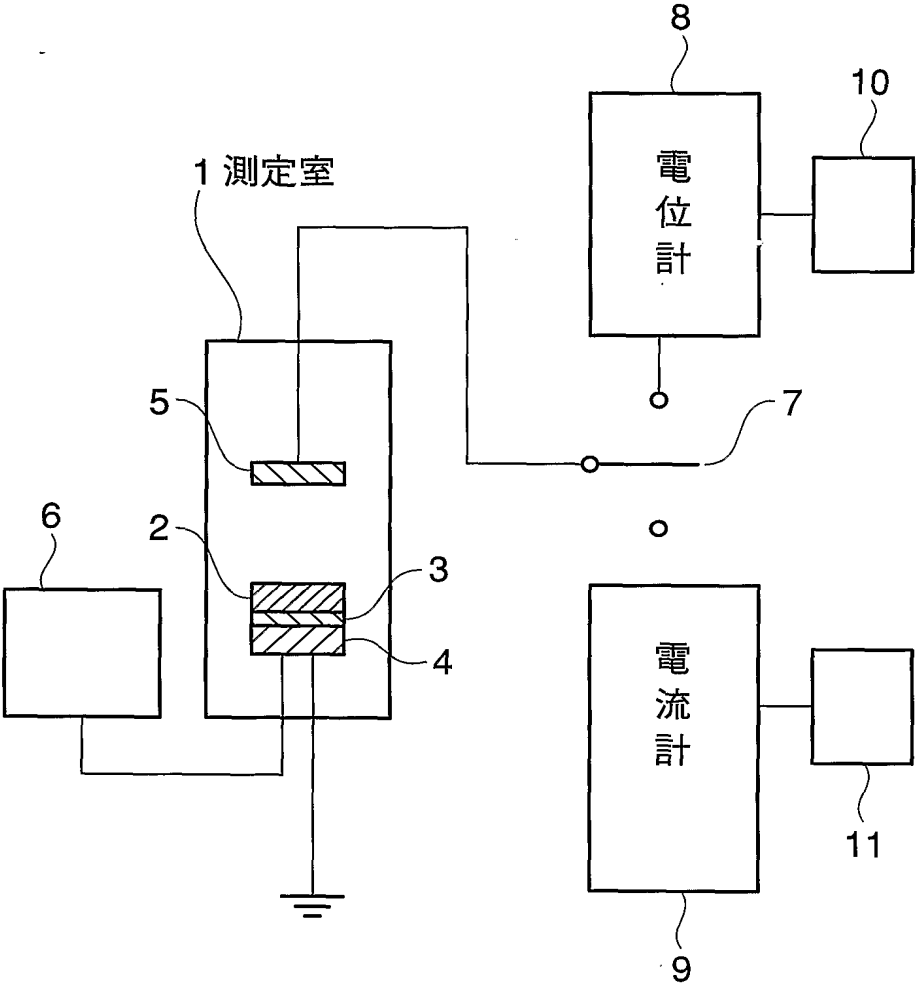


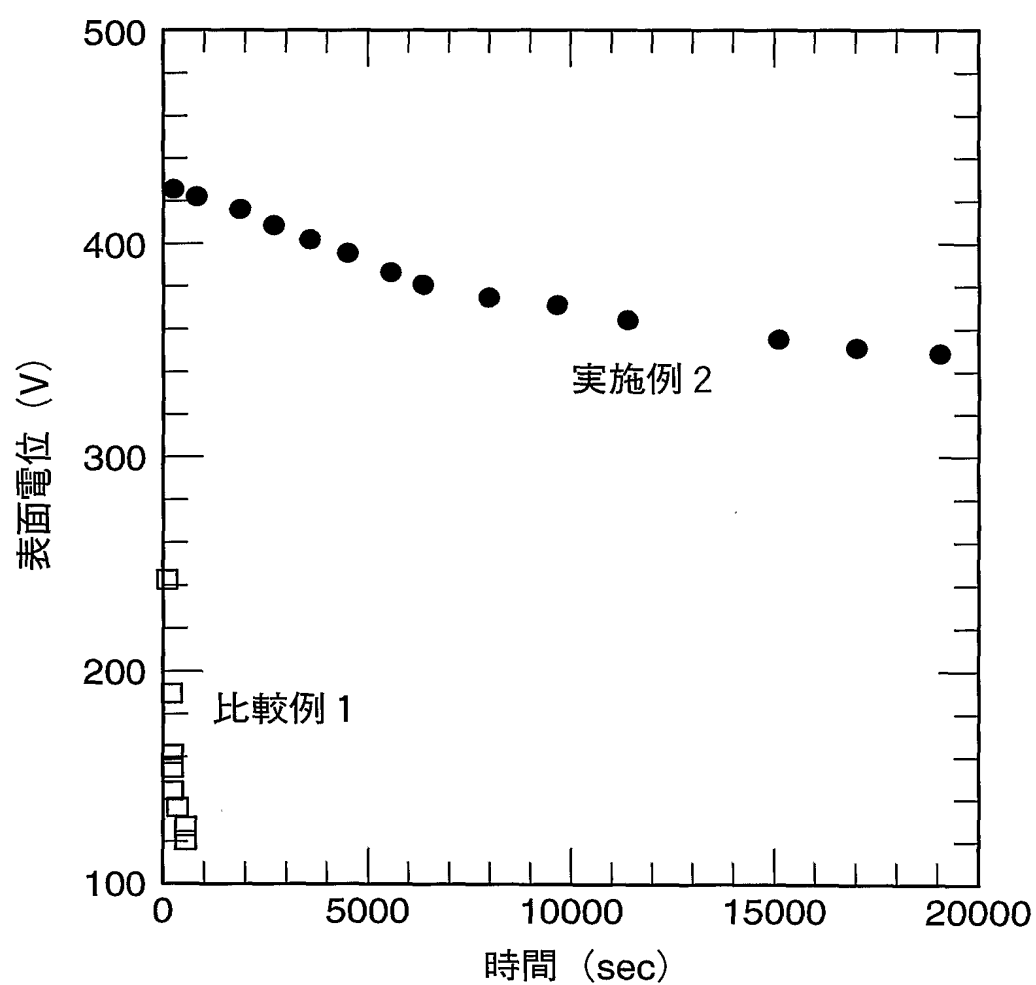
図 2



3/5

図 3

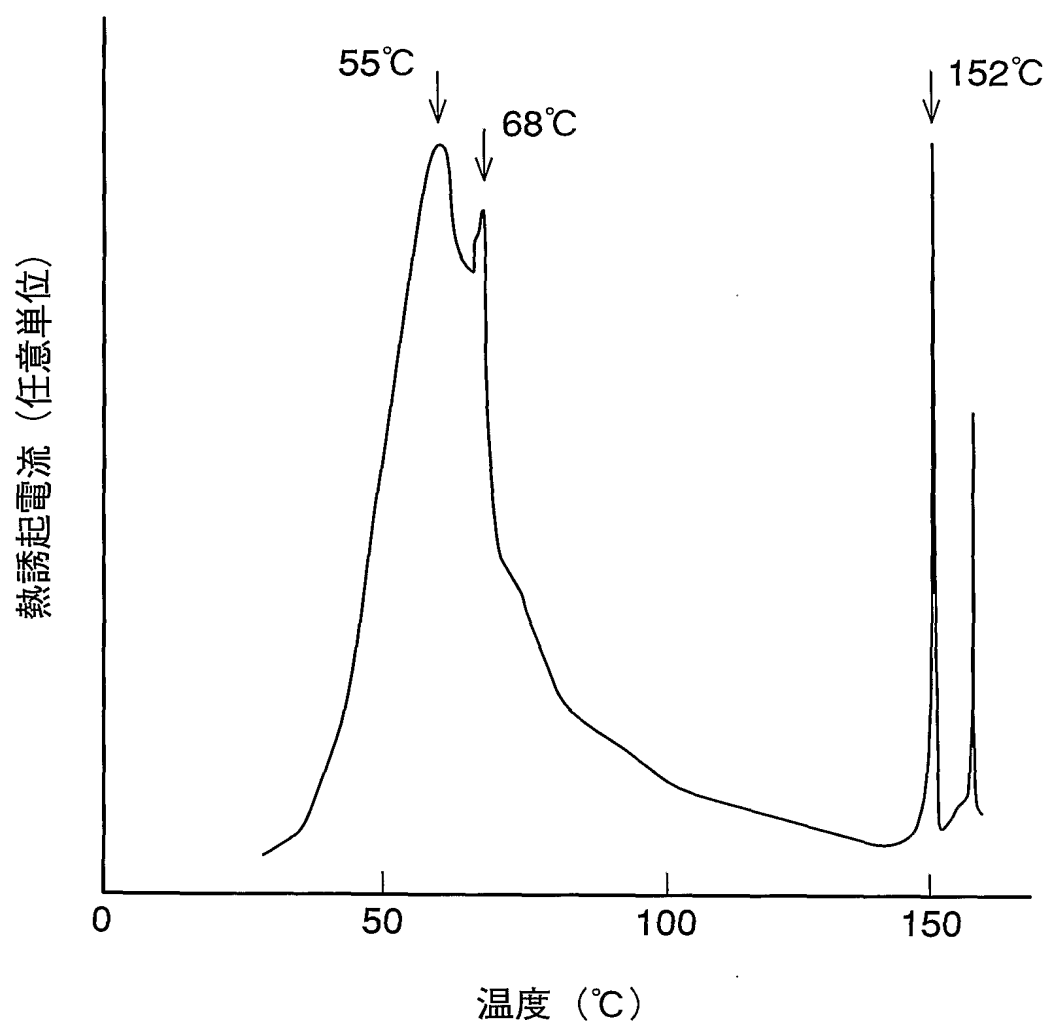
各試料の実験室雰囲気中（24℃-44%RH）での表面電位減衰



4/5

図 4

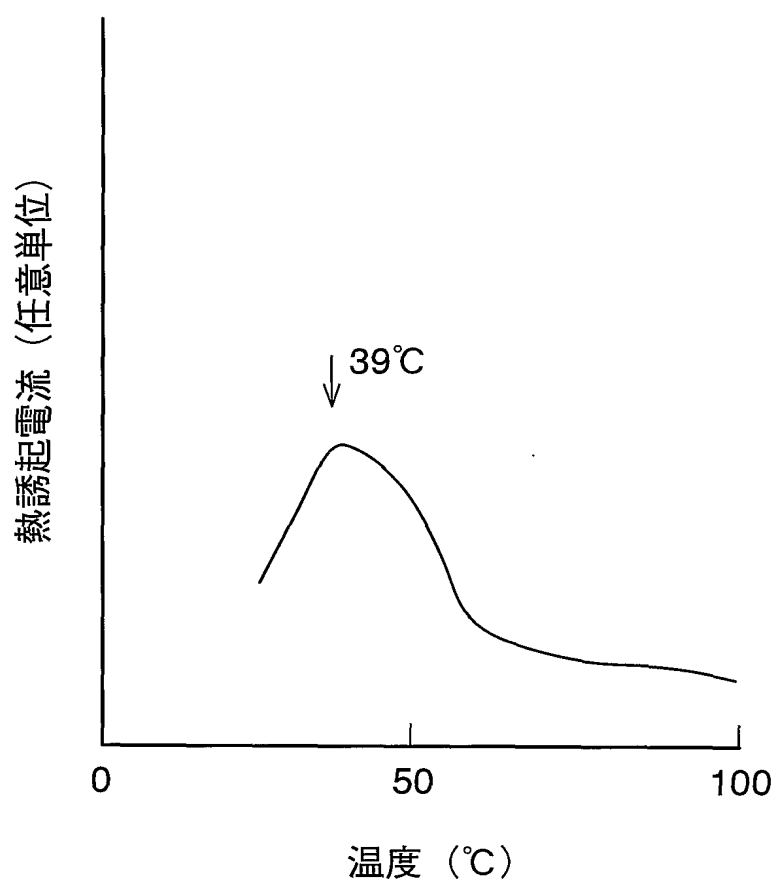
実施例46の熱誘起電流スペクトル



5/5

図 5

比較例 8 の熱誘起電流スペクトル



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F293/00, C08G81/00, C08L53/00, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F293/00, C08G81/00, C08L53/00, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 04-149236, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 22 May, 1992 (22.05.92), Claims; page 3, upper left column, line 6 to lower left column, line 5; page 4, lower right column, the 6 th line from the bottom to page 5, upper left column, the 3 rd line from the bottom	1-6,12-17
A	Claims; page 3, upper left column, line 6 to lower left column, line 5; page 4, lower right column, the 6 th line from the bottom to page 5, upper left column, the 3 rd line from the bottom (Family: none)	7-11,18-58
X	JP, 05-125194, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 21 May, 1993 (21.05.93), Claims; Par. Nos. [0013] to [0019], [0031] to [0037]	1-6,12-17
A	Claims; Par. Nos. [0013] to [0019], [0031] to [0037] (Family: none)	7-11,18-58
EA	JP, 2001-059007, A (Kuraray Co., Ltd.), 06 March, 2001 (06.03.01), Claims (Family: none)	1-58

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2001 (29.03.01)Date of mailing of the international search report
10 April, 2001 (10.04.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F293/00, C08G81/00, C08L53/00, C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F293/00, C08G81/00, C08L53/00, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 04-149236, A (三菱油化株式会社) 22. 5月. 1992 (22. 05. 92) 特許請求の範囲、第3頁左上欄第6行-左下欄第5行、第4頁右下 欄下から第6行-第5頁左上欄下から第3行	1-6, 12-17
A	特許請求の範囲、第3頁左上欄第6行-左下欄第5行、第4頁右下 欄下から第6行-第5頁左上欄下から第3行 ファミリーなし	7-11, 18-58
	JP, 05-125194, A (三菱油化株式会社) 21. 5月. 1993 (21. 05. 93)	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 03. 01

国際調査報告の発送日

10.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4 J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	特許請求の範囲、段落0013-段落0019、段落0031-段落0037	1-6, 12-17
A	特許請求の範囲、段落0013-段落0019、段落0031-段落0037 ファミリーなし	7-11, 18-58
EA	JP, 2001-059007, A (株式会社クラレ) 6. 3月. 2001 (06. 03. 01) 特許請求の範囲 ファミリーなし	1-58

DERWENT-ACC-NO: 2001-589653

DERWENT-WEEK: 201002

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New olefinic block copolymers for adhesive resins, hot melt adhesive compositions, moldings, films or sheets, modifiers, filler-containing resin compositions and dispersions with excellent properties

INVENTOR: AKASHI; FURUJO S ; HAMA S ; HIDEYUKI ; JUNJI ; KAMITA H ; KANDA H ; KANEKO ; KANEKO H ; KASHIWA N ; KODA T ; KOJO S ; KOJOH S ; MASUTADA M ; MATSUGI C ; MATSUGI T ; MATSUKI T ; MORI R ; MORIYA S ; NOBORI T ; OTA S ; TAN J

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI CHEM INC[MITA] , HAMA S[HAMAI] , KANEKO H[KANEI] , KASHIWA N[KASHI] , KODA T [KODAI] , KOJOH S[KOJOI] , MATSUGI T[MATSI] , MORI R[MORII] , MORIYA S[MORII]

PRIORITY-DATA: 2000JP-288181 (September 22, 2000) , 2000JP-166470 (May 31, 2000) , 2000JP-147500 (May 15, 2000) , 2000JP-132859 (April 27, 2000) , 2000JP-111900 (April 7, 2000) , 2000JP-090716 (March 27, 2000) , 2000JP-028924 (February 1, 2000) , 2000JP-028925 (February 1, 2000) , 2000JP-028926 (February 1, 2000) , 2000JP-024736 (January 28, 2000) , 2000JP-024737 (January 28, 2000) , 2000JP-023333 (January 27, 2000) , 2000JP-018053 (January 25, 2000) , 2000JP-018054 (January 25, 2000) , 2000JP-017848 (January 21, 2000) , 2000JP-017849 (January 21, 2000) , 2000JP-017850 (January 21, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	
WO 0153369 A1	July 26, 2001	JA	563
JP 2001270922 A	October 2, 2001	JA	22
JP 2001270923 A	October 2, 2001	JA	17
JP 2001270924 A	October 2, 2001	JA	17
JP 2001278928 A	October 10, 2001	JA	27
JP 2001278929 A	October 10, 2001	JA	24
JP 2001278930 A	October 10, 2001	JA	19
JP 2001278931 A	October 10, 2001	JA	20
JP 2001278932 A	October 10, 2001	JA	26
JP 2001288272 A	October 16, 2001	JA	15
JP 2001288372 A	October 16, 2001	JA	17
JP 2001288443 A	October 16, 2001	JA	16
JP 2001348413 A	December 18, 2001	JA	17
JP 2002012639 A	January 15, 2002	JA	25
JP 2001342256 A	December 11, 2001	JA	23
JP 2002037825 A	February 6, 2002	JA	21
JP 2002053632 A	February 19, 2002	JA	40
JP 2002097237 A	April 2, 2002	JA	18
EP 1275670 A1	January 15, 2003	EN	
KR 2002063300 A	August 1, 2002	KO	
US 20030055179 A1	March 20, 2003	EN	
CN 1395588 A	February 5, 2003	ZH	
EP 1275670 B1	August 10, 2005	EN	
DE 60112565 E	September 15, 2005	DE	
DE 60112565 T2	June 29, 2006	DE	
US 7160949 B2	January 9, 2007	EN	
CN 100516120 C	July 22, 2009	ZH	

DESIGNATED-STATES: CN KR SG US DE FR GB DE FR GB DE FR GB

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO2001053369A1	N/A	2001WO-JP00298	January 18, 2001
JP2002097237A	N/A	2000JP-288181	September 22, 2000
CN 1395588A	N/A	2001CN-804000	January 18, 2001
CN 100516120C	N/A	2001CN-804000	January 18, 2001
DE 60112565E	N/A	2001DE-612565	January 18, 2001
DE 60112565T2	N/A	2001DE-612565	January 18, 2001
EP 1275670A1	N/A	2001EP-942647	January 18, 2001
EP 1275670B1	N/A	2001EP-942647	January 18, 2001
EP 1275670A1	N/A	2001WO-JP00298	January 18, 2001
US20030055179A1	N/A	2001WO-JP00298	January 18, 2001
EP 1275670B1	N/A	2001WO-JP00298	January 18, 2001
DE 60112565E	N/A	2001WO-JP00298	January 18, 2001
DE 60112565T2	N/A	2001WO-JP00298	January 18, 2001
US 7160949B2	N/A	2001WO-JP00298	January 18, 2001
JP2001270922A	N/A	2001JP-013068	January 22, 2001
JP2001270924A	N/A	2001JP-013069	January 22, 2001
JP2001270923A	N/A	2001JP-013070	January 22, 2001
JP2001278928A	N/A	2001JP-016069	January 24, 2001
JP2001278929A	N/A	2001JP-016070	January 24, 2001

JP2001278930A	N/A	2001JP-018285	January 26, 2001
JP2001278931A	N/A	2001JP-018299	January 26, 2001
JP2001278932A	N/A	2001JP-018300	January 26, 2001
JP2001288443A	N/A	2001JP-025809	February 1, 2001
JP2001288372A	N/A	2001JP-025810	February 1, 2001
JP2001288272A	N/A	2001JP-025811	February 1, 2001
JP2001342256A	N/A	2001JP-076944	March 16, 2001
JP2002012639A	N/A	2001JP-106006	April 4, 2001
JP2001348413A	N/A	2001JP-106007	April 4, 2001
JP2002053632A	N/A	2001JP-141561	May 11, 2001
JP2002037825A	N/A	2001JP-141562	May 11, 2001
KR2002063300A	N/A	2002KR-708808	July 8, 2002
US20030055179A1	N/A	2002US-181553	July 19, 2002
US 7160949B2	Based on	2002US-181553	July 19, 2002

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	A01G13/02 20060101
CIPP	A61F13/15 20060101
CIPP	B60K15/03 20060101
CIPP	C08F293/00 20060101
CIPP	C08F293/00 20060101

CIPP	C08F297/02 20060101
CIPP	C08F297/08 20060101
CIPP	C08G81/00 20060101
CIPP	C08J3/11 20060101
CIPP	C08J5/00 20060101
CIPP	C08K9/04 20060101
CIPP	C08L101/00 20060101
CIPP	C08L21/00 20060101
CIPP	C08L53/00 20060101
CIPP	C08L53/00 20060101
CIPP	E04C2/20 20060101
CIPS	A01G9/14 20060101
CIPS	A61F13/511 20060101
CIPS	B32B27/32 20060101
CIPS	B32B27/32 20060101
CIPS	C08F2/00 20060101
CIPS	C08F2/44 20060101
CIPS	C08F293/00 20060101
CIPS	C08F293/00 20060101
CIPS	C08F293/00 20060101
CIPS	C08F297/00 20060101
CIPS	C08F297/08 20060101
CIPS	C08F297/08 20060101
CIPS	C08F8/00 20060101
CIPS	C08F8/12 20060101
CIPS	C08F8/18 20060101
CIPS	C08F8/30 20060101
CIPS	C08F8/34 20060101
CIPS	C08F8/42 20060101
CIPS	C08G81/00 20060101
CIPS	C08G81/00 20060101
CIPS	C08G85/00 20060101
CIPS	C08J5/00 20060101
CIPS	C08J5/18 20060101
CIPS	C08J5/18 20060101

CIPS	C08L101/00 20060101
CIPS	C08L101/00 20060101
CIPS	C08L101/00 20060101
CIPS	C08L101/00 20060101
CIPS	C08L101/16 20060101
CIPS	C08L53/00 20060101
CIPS	C08L53/00 20060101
CIPS	C08L53/00 20060101
CIPS	C08L53/00 20060101
CIPS	C08L87/00 20060101
CIPS	C09D11/02 20060101
CIPS	C09D123/00 20060101
CIPS	C09D153/00 20060101
CIPS	C09D201/00 20060101
CIPS	C09J153/00 20060101
CIPS	C09J201/00 20060101
CIPS	D04H3/00 20060101
CIPS	D04H3/03 20060101
CIPS	D04H3/14 20060101
CIPS	D04H3/16 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 0153369 A1

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An olefinic block copolymer (A-1) is shown by (I).

DESCRIPTION - An olefinic block copolymer (A-1) is shown by formula PO1-g1-B1 (I).

PO1 = segment composed of repeating units derived from 2-20C olefin;

g1 = ester, ether, amide, imide, urethane, urea, silyl ether or carbonyl linkage;

B1 = unsaturated hydrocarbon or heteroatom-containing segment.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (a) an olefinic block copolymer (A-2) shown by formula $PO_2-f_2-R_2-(X_2)_n-h_2$ (II);**
- (b) an olefinic block copolymer (A-3) shown by formula $PO_3-g_3-F_3$ (III);**
- (c) an olefinic block copolymer (A-4) shown by formula $PO_4-g_4-F_4-g_{14}-PO_{14}$ (IV);**
- (d) an olefinic block copolymer (A-5) shown by formula $POB_5-g_5-F_5$ (V);**
- (e) an olefinic block copolymer (A-6) shown by formula $POB_6-g_6-F_6-g_{16}-POB_{16}$ (VI);**
- (f) an olefinic block copolymer (A-7) shown by formula $(POB_7i-g_7i)-G_7$ (VII);**
- (g) production of (A-2) comprising chain polymerizing a monomer in the presence of a polyolefin having a Group 13 element bonded to one end, to give an olefinic block copolymer (A-2b) of formula $PO_2-f_2-R_2-O-Z$ (IIb) having a terminal chain polymerization active seed, substituting the (A-2b) seed with a functional gp. containing O, N, Si or halogen, and reacting this with a compound having at least two functional gps. reactive with the above functional gps.;**
- (h) production of (A-3) comprising preparing a polyolefin in which a terminally bonded element of Group 13 is substituted with a functional gp. containing O, N, Si or halogen, then reacting this with a polar polymer having a terminal functional gp. reactive with this terminal functional gp.;**
- (i) production of (A-4) comprising preparing a polyolefin having terminal functional gps. in which a terminally bonded element of Group 13 is substituted with a functional gp. containing O, N, Si or halogen, then reacting this with a polar polymer having function gps. on both ends reactive with this terminal functional gp.;**
- (j) production of (A-5) comprising preparing (A-2), then reacting this with a polar polymer having a terminal functional gp. which reacts with the terminal functional gp. h_2 ;**
- (k) production of (A-6) comprising preparing (A-2), then reacting this with a polar polymer having on both terminals functional gps. which react with the**

terminal functional gp. h2;

(l) production of (A-7) comprising preparing (A-2), then reacting this with a polyfunctional compound or polyfunctional polymer;

(m) production of (A-7) comprising preparing (A-3), then reacting this with a polyfunctional compound or polyfunctional polymer;

(n) production of (A-7) comprising preparing (A-2) and (A-3), then reacting these with a polyfunctional compound or polyfunctional polymer;

(o) production of an olefinic block copolymer (A-8) comprising reacting a polyolefin having terminal OH with an organolithium or organophosphorous compound, to give a polyolefin of formula PO8-O-LP (VIII) having terminal lithium- or phosphorous-containing gps., then in the presence of this, anionically polymerizing a (meth)acrylic acid ester, to give (A-8) comprising polyolefinic segments and poly(meth)acrylic acid ester segments.

PO2, PO3, PO4, PO14 = polyolefin segment composed of repeating units derived from 2-20C olefin;

f2 = is an ester, ether or amide linkage; and

R2 = polyfunctional obtained by chain polymerization;

X2, g3, g4, g14, g5, g6, g16, g7i = ester, ether, amide, imide, urethane, urea, silyl ether or carbonyl linkage;

h2 = polar gp. chosen from amino, halogen, isocyanate, aldehyde, OH, carboxyl, acid anhydride, silanol, sulfonic acid and epoxy;

N = 0 or 1;

F3, F4, F5, F6 = unsaturated hydrocarbon or heteroatom-containing polar segment obtained by condensation, ionic or addition reaction;

F6 = hydrocarbon segment or unsaturated hydrocarbon or heteroatom-containing polar segment obtained by condensation, ionic or addition reaction;

G7 = unsaturated hydrocarbon or heteroatom-containing polyvalent gp.;

POB5, POB6, POB16, POB7i = diblock segment derived from (A-2);

i = -5;

k = 2-500;

PO8 = 1000-10,000,000 wt. average mol. wt. (Mw) polyolefin segment; LP = Li- or P-containing gp.;

Z = chain polymerization active seed.

USE - For adhesive resins (claimed), hot melt adhesive compositions (claimed), moldings (claimed), films or sheets (claimed), modifiers (claimed), filler-containing resin compositions (claimed) and dispersions (claimed).

ADVANTAGE - The copolymers have excellent affinity to metals and polar resins, rigidity, transparency, antifogging and electrical insulation properties, breakdown voltage, resistance to impact, heat, marring and oil, application properties, low-temperature flexibility, environmental degradation properties, fluidity and/or dispersion properties, and moldability.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

POLYMERS

Preferred Copolymer: PO1 is a polyolefin segment obtained by polymerizing at least one monomer from branched olefins, cyclic olefins, conjugated dienes and non-conjugated polyenes and at least one from 2-20C linear alpha-olefins. PO1 is a linear-branched polyolefin segment obtained by polymerizing at least one from 2-20C olefins. PO1, PO2 have less than 2000 Mw. B1 has less than 500 Mw. g1 is an ester, ether or amide linkage, and B1 is obtained by chain polymerization. h2 is amino, halogen, isocyanate, aldehyde or carboxyl (esp. amino, halogen or aldehyde) and n is 0; g3, g4 and g14 are a urea, silylether or carbonyl linkage. F3 and F4 have the symmetry of the monomer unit bond structure. F3 and F4 are obtained by addition, ionic or condensation reaction of an amphoteric electrolyte monomer. F3 and F4 contains alicyclic or aromatic monomer units. The mol. wt. distribution (Mw/Mn) of PO3, PO4 and PO14 is at most 2.5.

0.6 mmole triisobutylAl were added to 600 ml cyclohexane solution

containing 20 g norbornene under nitrogen, exchanged with ethylene, heated to 70degreesC at 0.7 MPa, 12.8 ml catalyst solution (prepared by mixing a methyl aluminoxane toluene solution (17.2 mmols in terms of Al) with 10 0 mg bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride, irradiating with ultraviolet for 15 minutes, and making up to 50 ml with toluene) added, polymerized at 70degreesC and 0.7 MPa for 5 minutes under supply of ethylene, 5 ml isopropanol added, and the obtained polymer extracted, washed and dried, to give 25.7 g ethylene-norbornene copolymer (catalyst activity = 41.8 kg/mmol-Zr.h; norbornene content = 8.5 molar%; unsaturated terminal bonds present; Mw = 140,000). 20 g this were suspended in 100 ml dry, degassed tetrahydrofuran (THF), 2.3 ml of a 0.5 M solution of 9-borabicyclo(3.3.1)nonane in THF added, stirred at 55degreesC for 5 hours, filtered, washed and dried, to give a B-terminated ethylene-norbornene copolymer. 20 g this was sealed, 11.4 g styrene and 80 ml THF added, suspended, 1.5 ml dry oxygen introduced, reacted at room temperature for 135 hours with stirring, 100 ml methanol added, and the precipitated polymer extracted, to give an ethylene-norbornene copolymer-O-polystyrene diblock copolymer (Mw of polystyrene portion = 50,000; melt flow rate = 0.5 g/10 minutes; Mw/Mn = 2.2). This was press molded and chip molded at 200degreesC, to give test pieces. The test pieces had 110degreesC TMA (2 kg.cm²; 5degreesC/min heating rate), 73 Shore hardness (ASTM D676), 19 l/mm Martens' hardness (20 g diamond needle load), 9 impulse repetitions to breakdown (1.5 mm thick layer; 100 kV; 5 min interval) and 62 kV/mm breakdown potential (ASTM D-149), compared to 80degreesC, 88, 9 l/mm, 3 and 58 kV/mm, respectively, for a comparative example prepared using an ethylene-butene copolymer (ethylene content = 88 molar%; density = 885 kg/m³; Mw = 155,000; Mw/Mn = 1.87).

**TITLE-TERMS: NEW OLEFINIC BLOCK COPOLYMER ADHESIVE RESIN
HOT MELT COMPOSITION FILM SHEET MODIFIED FILL
CONTAIN DISPERSE PROPERTIES**

DERWENT-CLASS: A17 A25 A85 P13 P32 P73 Q13 Q44

CPI-CODES: A04-G01A; A10-E01;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ; G0033*R
 G0022 D01 D02 D51 D53 D82 D83 D84
 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92
 D93 D94; G0340*R G0339 G0260 G0022
 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41
 F89; G0384*R G0339 G0260 G0022 D01
 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41
 F89; G0044*R G0033 G0022 D01 D02
 D12 D10 D51 D53 D82 D83 D84 D85
 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93
 D94; G0088*R G0033 G0022 D01 D02
 D13 D51 D53; G0828*R G0817 D01 D12
 D10 D51 D54 D56; G0817*R D01 D51
 D54 D57; G0975*R D01 D51 D55 D57;
 H0022 H0011; H0033 H0011; H0044*R
 H0011; H0226; M9999 M2153*R; L9999
 L2528 L2506; L9999 L2391; L9999
 L2153*R; S9999 S1434; S9999
 S1285*R; S9999 S1581; S9999
 S1014*R; M9999 M2186; M9999 M2200;
 M9999 M2028; M9999 M2824; M9999
 M2777; M9999 M2835; M9999 M2299;
 M9999 M2813; M9999 M2039; M9999
 M2324; M9999 M2062; M9999 M2175;
 M9999 M2379*R; M9999 M2460;
 P0464*R D01 D22 D42 F47; L9999
 L2186*R; L9999 L2200; L9999 L2028;
 L9999 L2824; L9999 L2777; L9999
 L2835; L9999 L2299; L9999 L2813;
 L9999 L2039; L9999 L2324; L9999
 L2062; L9999 L2175; L9999 L2379*R;
 L9999 L2460; P1150; P0328; P0088;

Polymer Index [1.2] 018 ; ND03; ND06;
 Q9999 Q6644*R; Q9999 Q6666 Q6644;
 K9449; K9734; B9999 B4762 B4740;
 B9999 B5094 B4977 B4740; B9999
 B5301 B5298 B5276; B9999 B4079
 B3930 B3838 B3747; B9999 B4397
 B4240; K9870 K9847 K9790; B9999
 B5390 B5276; B9999 B3270 B3190;
 B9999 B3225 B3203 B3190; B9999
 B4159 B4091 B3838 B3747; B9999
 B4682 B4568; B9999 B3485*R B3372;
 B9999 B4671 B4568; B9999 B4035

B3930 B3838 B3747; K9665; B9999
B4568*R; B9999 B3554*R; B9999
B3430 B3372; B9999 B3623 B3554;

Polymer Index [1.3] 018 ; Si 4A 3A*R
7A*R S* 6A Li 1A P* 5A; H0157;

Polymer Index [1.4] 018 ; H0226;

Polymer Index [1.5] 018 ; A999 A237;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2001-174792